

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Estructura Atómica Molecular y Espectroscopia



TESIS DOCTORAL

**Intensidad en infrarrojo de la banda de tensión C=O de
cetonas alifáticas en disolución**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

María Isabel Redondo Yélamos

Madrid, 2015

TP
1983
253

María Isabel Redondo Yélamos



x-53-044061-9

INTENSIDAD EN INFRARROJO DE LA BANDA DE TENSION C=O DE CETONAS
ALIFATICAS EN DISOLUCION

Departamento de Estructura Atómica Molecular y Espectroscopía
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1983



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. Nº

250/83

© María Isabel Redondo Yélamos

Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8

Madrid, 1983

Xerox 9200 XB 480

Depósito Legal: M-39688-1983

MARIA ISABEL REDONDO YELAMOS

INTENSIDAD EN INFRARROJO DE LA BANDA DE TENSION C=O
DE CETONAS ALIFATICAS EN DISOLUCION

Directora: MARIA VICTORIA GARCIA PEREZ

Doctora en Ciencias Químicas

Profesora Adjunta de Estructura Atómico-
Molecular y Espectroscopía.

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

Dpto. de Estructura Atómico-Molecular y Espectroscopía

Año 1982

I

A mi madre

»

II

El trabajo descrito en esta Memoria ha sido realizado en el Departamento de Estructura Atómico-Molecular y Espectroscopía de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense, bajo la dirección de la Dra. D.^a M. Victoria García Pérez y la supervisión del Prof. D. Jesús Morcillo Rubio, a quienes deseo expresar mi más profundo agradecimiento. Asimismo, agradezco sinceramente al Dr. D. Ernesto Gallego García su interés y sus útiles sugerencias.

Expreso también mi gratitud a D. J. M. Castillo y a D.^a L. de Cabo por su colaboración en la realización de las figuras y mecanografía de esta Memoria, respectivamente; así como a D.^a C. Barba, por su ayuda en la elaboración de tarjetas perforadas. Hago extensivo mi agradecimiento al Centro de Cálculo de la J.E.N. por las facilidades otorgadas para la realización de los cálculos numéricos programados.

A lo largo de estos años he disfrutado de una ayuda económica de la Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica. Conste mi agradecimiento al Organismo correspondiente.

Mi deuda de gratitud a todos mis compañeros del Departamento de Estructura Atómico-Molecular y Espectroscopía, quienes de uno u otro modo me han ayudado en la realización de esta Memoria.

III

INDICE

	<u>Pág</u>
<u>INTRODUCCION</u>	1
<u>I- INTENSIDADES ABSOLUTAS DE BANDAS DE ABSORCION</u>	7
I-1- DEFINICION Y METODOS DE MEDIDA	8
I-1a- Método gráfico	11
I-1b- Métodos numéricos	12
I-2- INTENSIDAD DE LAS BANDAS Y EFECTOS ELECTRONICOS	17
I-3- EFECTOS DEL DISOLVENTE	21
I-3a- Naturaleza de la interacción soluto-disolvente	21
I-3b- Ecuaciones que relacionan la intensidad en dos medios diferentes	22
<u>II- PARTE EXPERIMENTAL</u>	33
II-1- INSTRUMENTACION	34
II-2- PRODUCTOS Y CELULAS	35
II-3- MEDIDAS REALIZADAS	36
II-3a- Antecedentes bibliográficos	36
II-3b- Factores que influyen en el perfil de las bandas	39
II-3c- Medida de los parámetros aparentes	47
Disoluciones en ciclohexano	53
Disoluciones en tetracloruro de carbono	60
Disoluciones en disulfuro de carbono	68
Disoluciones en acetonitrilo	74

IV

	<u>Pág</u>
III- <u>RESULTADOS OBTENIDOS</u>	81
IV- <u>INTERPRETACION DE RESULTADOS</u>	94
IV-1- VARIACION DE LA INTENSIDAD CON LOS PARAMETROS ESTRUCTURALES	95
IV-2- EFECTO DEL DISOLVENTE	116
IV-2a- Interacciones no específicas	119
IV-2b- Interacciones específicas	131
IV-2c- Parámetros empíricos de polaridad del disolvente	138
V- <u>RESUMEN Y CONCLUSIONES</u>	148
VI- <u>BIBLIOGRAFIA</u>	158

INTRODUCCION

Los principales parámetros que definen una banda de absorción en el espectro infrarrojo son, fundamentalmente, la frecuencia en el máximo de absorción y la intensidad de la banda. La mayoría de los estudios realizados en el campo de la espectroscopía infrarroja tienen por objeto la determinación de la frecuencia de las bandas del espectro, mientras que existen menos estudios relativos a las intensidades de las mismas. No obstante, en las dos últimas décadas, el estudio de las intensidades ha aumentado considerablemente, debido, entre otros factores, al desarrollo de potentes espectrofotómetros de infrarrojo, lo cual ha permitido perfeccionar notablemente su determinación experimental.

La información que puede obtenerse a partir de la frecuencia e intensidad de una banda es diferente y en cierto modo complementaria, ya que, mientras que la frecuencia depende de las propiedades mecánicas del enlace, la intensidad de una banda de absorción en infrarrojo es proporcional al cuadrado de la derivada del momento dipolar, respecto a la coordenada normal correspondiente a la vibración en estudio, y por lo tanto, está relacionada con las propiedades eléctricas del grupo que vibra. Por consiguiente, el estudio de la intensidad de una banda de vibración da información sobre las variaciones que puedan producirse en la distribución electrónica en torno al enlace, cuya vibración se considera, y sobre las interacciones intra- e intermoleculares, que modifican dicha distribución. Estas interacciones afectan mucho más a la intensidad y forma de las bandas que a su frecuencia; por lo tanto, el estudio de la intensidad permite obtener conclusiones más detalladas sobre las asociaciones molecu-

lares y la naturaleza de las fases condensadas de la materia. Los valores experimentales de las intensidades de las bandas de absorción en infrarrojo constituyen, pues, una aportación fundamental para el conocimiento de la estructura molecular.

En el Departamento de Estructura Atómico-Molecular y Espectroscopía de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense, se ha desarrollado, desde hace varios años, una línea de investigación que estudia la influencia de los efectos electrónicos de los radicales alquílicos sobre la forma e intensidad de bandas características de ciertos grupos funcionales: $C=O$ y $N-H$ principalmente. Hasta el momento, se han estudiado series de compuestos con el grupo funcional $C=O$ (alquil fenil cetonas, cetonas, aldehidos y ésteres alifáticos, ésteres alifáticos halogenados, p-alquil benzaldehidos, p-alquil benzofenonas) y con el grupo funcional $N-H$ (aminas alifáticas, primarias y secundarias, y anilinas N-sustituídas).

En esta línea de investigación, se eligen series homólogas de compuestos, dentro de las cuales varía uno de los radicales unidos al grupo funcional, mientras que el otro permanece constante. Esta elección se hace con objeto de separar, en lo posible, los diferentes efectos polares que un sustituyente ejerce en un grupo funcional, y por lo tanto, se utilizan series de compuestos en las que pueda preverse una variación gradual del menor número posible de efectos estructurales. La variación de intensidad observada de un compuesto a otro, en la serie seleccionada, se atribuye a la modificación en los efectos electrónicos del radical variable. En estos estudios, la determinación de la inten

sidad se realiza en disolución, y se considera que la influencia ejercida por el disolvente, en cada compuesto de la serie, es de la misma magnitud. Sin embargo, esta hipótesis ha sido puesta en duda por diferentes autores, quienes consideran que las interacciones soluto-disolvente son función, no sólo de la naturaleza y estructura del disolvente, sino también de la geometría del soluto. Por lo tanto, en una serie homóloga la influencia del disolvente puede ser distinta de un compuesto a otro, puesto que varía su estructura geométrica.

El trabajo que se recoge en esta Memoria forma parte de esta línea de investigación y tiene por objeto la determinación, en diferentes disolventes, de la intensidad de la banda carbonílica de diez metil alquil cetonas, en las que el radical alquílico es: metilo, etilo, n propilo, isopropilo, nbutilo, isobutilo, secbutilo, terbutilo, npentilo e isopentilo. Los valores obtenidos permitirán, por un lado, comparar el comportamiento de la intensidad frente a los efectos electrónicos en los diferentes disolventes utilizados, y por otro, iniciar una aproximación experimental al tratamiento del efecto del disolvente sobre la intensidad de una banda de absorción en infrarrojo. Hay que señalar, que si fuese posible evaluar la contribución debida al disolvente en el valor de la intensidad, sería posible conocer la intensidad de una banda en fase gaseosa, lo cual es sumamente importante, ya que la correlación entre la intensidad de una banda y los parámetros estructurales de un compuesto, sólo es estrictamente posible cuando las moléculas se encuentran libres de interacciones con el medio que las rodea. Esta condición se cumple bien en gases a baja presión

y no en fases condensadas. Por otra parte, el conocimiento de las interacciones que tienen lugar entre soluto y disolvente, es una cuestión de importancia fundamental, para cuyo esclarecimiento el estudio de las intensidades de bandas características puede aportar datos significativos.

La presente Memoria se ha dividido en seis capítulos. En el capítulo I, se expone una breve revisión de la Teoría fundamental de las intensidades en infrarrojo y de los diversos métodos que pueden utilizarse para su medida, así como de las ecuaciones propuestas en la bibliografía para dar cuenta de la influencia del disolvente sobre los valores de la intensidad. En el capítulo II, se describe la metodología experimental utilizada en el desarrollo del presente trabajo y se dan los valores de los parámetros característicos de la banda de tensión del grupo carbonilo de las diez metil alquil cetonas estudiadas en cada uno de los disolventes utilizados: ciclohexano, tetracloruro de carbono, disulfuro de carbono y acetonitrilo.

Los resultados obtenidos en la determinación de la intensidad integrada se exponen en el capítulo III.

En el capítulo IV se realiza, en primer lugar, una interpretación de la influencia de los diversos efectos electrónicos sobre la intensidad de la vibración del grupo carbonilo en la serie de cetonas estudiadas. A continuación, se expone una discusión crítica de los resultados obtenidos mediante la aplicación de diferentes métodos de tratamiento del efecto del disolvente.

Por último, en el capítulo V se resume el trabajo realizado junto con las conclusiones obtenidas, y en el VI se recoge

una parte de la bibliografía consultada en relación con el tema de estudio.

7

I- INTENSIDADES ABSOLUTAS DE BANDAS DE ABSORCION

I-1 - DEFINICION Y METODOS DE MEDIDA.

La intensidad de una banda de absorción en el espectro infrarrojo puede definirse mediante la expresión:

$$A = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \epsilon(\nu) d\nu = \frac{1}{cI} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \log \frac{I_o(\nu)}{I(\nu)} d\nu \quad (1)$$

donde $\epsilon(\nu)$ es el coeficiente de absorción a la frecuencia ν , $I(\nu)$ es la intensidad de la radiación monocromática de frecuencia ν , transmitida por una célula de longitud l que contiene una sustancia a la concentración c , e $I_o(\nu)$ es la intensidad de la radiación incidente a la misma frecuencia.

La integración se realiza en un intervalo definido por las frecuencias ν_1 y ν_2 , en el que la relación $I_o(\nu)/I(\nu)$ es mayor que la unidad.

En la práctica, debido al poder de resolución finito de los espectrofotómetros, no es posible medir la relación $I_o(\nu)/I(\nu)$ para una radiación estrictamente monocromática, sino únicamente la relación $T_o(\nu')/T(\nu')$; donde $T_o(\nu')$ y $T(\nu')$ son valores integrados de $I_o(\nu)$ e $I(\nu)$, respectivamente, para el pequeño intervalo de frecuencias $\nu' \pm \Delta\nu$ admitido por la anchura de rendija, cuando la lectura del espectrógrafo es ν' . Por esta razón, la intensidad de la banda que puede determinarse experimentalmente es una intensidad aparente, B , definida por la expresión:

$$B = \frac{1}{cI} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \log \frac{T_o(\nu)}{T(\nu)} d\nu = \frac{1}{cI} B' \quad (2)$$

donde

$$B' = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \log \frac{T_0(\nu)}{T(\nu)} d\nu \quad (3)$$

es el área de la banda en absorbancia ó absorbancia integrada.

Se han propuesto diferentes métodos de medida de la intensidad de una banda. Suponiendo que las bandas de absorción en infrarrojo pueden aproximarse a una curva de Lorentz, Ramsay (1) desarrolló un método de cálculo de la intensidad de cualquier banda, conocida su anchura media y su absorbancia en el máximo. La intensidad se calcula mediante la expresión:

$$A_L = \frac{1}{c l} K_L \Delta \nu_{\frac{1}{2}}^a \log \left(\frac{T_0}{T} \right)_m \quad (4)$$

donde K_L es una constante cuyo valor está comprendido entre 1.06 y 1.57 y que depende de la forma de la banda. Los valores de K han sido tabulados por este autor en función de la relación entre la anchura de rendija, \underline{s} , y la anchura aparente de la banda, $\Delta \nu_{\frac{1}{2}}^a$. Cabana y Sandorfy (2) efectuaron una modificación del método anterior utilizando las anchuras a 1/8, 1/4, 1/2 y 3/4 de la altura de la banda. Para usar alguno de estos dos métodos es necesario un conocimiento previo de la forma de la banda y sólo son estrictamente válidos en el caso de que el perfil se ajuste a una función de Lorentz.

Bourgin (3) y Wilson y Wells (4) demostraron que la intensidad verdadera de una banda coincide con la aparente cuando el producto de la concentración por la anchura de célula vale cero. Siguiendo el método de Bourgin se determina por extrapolación

a $\underline{c.l}=0$ el valor verdadero del área de la banda de absorción a partir de la medida de las áreas de absorción aparentes y, utilizando el método de Wilson y Wells, se determina la intensidad verdadera por extrapolación a $\underline{c.l} = 0$ de los valores de la intensidad aparente medidos a varias concentraciones y anchura de células. En general, la extrapolación es mucho más lineal usando el método de Wilson y Wells que el de Bourgin, según demostraron Morcillo y col. (5).

Para una banda de Lorentz con una función de rendija triangular, Ramsay (1) comprobó que la extrapolación de la intensidad aparente frente al producto $\underline{c.l}$ es lineal con una pequeña pendiente negativa θ , que calculó en función de la relación $s/\Delta\nu_{\frac{1}{2}}^t$. La intensidad verdadera de la banda puede obtenerse a partir de la expresión:

$$B = A + A \theta \log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m \quad (5)$$

donde \underline{B} y \underline{A} tienen el significado definido anteriormente,

Morcillo y col. (6,7) en estudios llevados a cabo sobre la banda de tensión del enlace C=O en la acetofenona y propiofenona, encontraron apreciables diferencias con las tablas dadas por Ramsay para calcular las magnitudes verdaderas de las bandas de absorción (coeficiente de absorción molar, ϵ_m , anchura media, $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$, e intensidad integrada, \underline{A}) a partir de las respectivas magnitudes aparentes; estos autores atribuyen las diferencias encontradas a que no todas las bandas infrarrojas en disolución tienen la misma forma, sino que, en general, presentan perfiles diferentes,

que pueden ajustarse por combinaciones adecuadas de funciones de Cauchy y de Gauss.

Para usar cualquiera de los métodos de extrapolación es necesario calcular como un primer paso el área encerrada bajo la curva de absorción entre los límites ν_1 y ν_2 que definen el intervalo de integración. Para llevar a cabo el cálculo de este área pueden emplearse diferentes métodos de integración.

I-1a- Método gráfico

En el método gráfico se representa, en escala ampliada, la absorbancia en cada punto frente al número de ondas y se mide el área de la banda representada, bien por pesada ó bien utilizando un planímetro, multiplicando el valor así obtenido por el factor de escala de la representación.

Este método presenta el inconveniente de que el intervalo que se puede medir es siempre finito, ya que las alas de las bandas no suelen estar exentas de solapamiento con otras bandas cercanas. Por lo tanto, sólo es posible medir la absorción en un reducido intervalo a cada lado del máximo, y para obtener la intensidad total es necesario realizar una corrección de alas, que tenga en cuenta las áreas residuales fuera de dicho intervalo. Esta corrección es difícil de conocer con exactitud, si bien puede calcularse aproximadamente suponiendo una determinada forma para la banda (1). La corrección de alas expresada como porcentaje de la intensidad integrada, es una función de la relación entre el intervalo de integración y la anchura media de la banda. En nuestro laboratorio se propuso (6) el criterio de tomar como intervalo de integración el de tres anchuras medias a cada lado del máximo de la

banda; con este intervalo la corrección de alas es del cinco por ciento y varía muy poco de unas bandas a otras, siempre que el perfil de la banda venga descrito por una función de Lorentz. Si, por el contrario, el perfil experimental tiene gran contribución de la forma Gausiana, la corrección de alas ha de ser mayor de cinco por ciento (8). Esta corrección sólo es importante cuando se desea conocer el valor absoluto de la intensidad integrada y no es necesaria si lo que se desea es conocer la variación de la intensidad de la banda correspondiente a un grupo funcional a lo largo de una serie homóloga de compuestos.

I-1b-Métodos numéricos

La característica común a todos los métodos numéricos es que el área bajo la curva a integrar se divide en intervalos sucesivos y se aproxima una función cuya área pueda calcularse con exactitud en cada uno de estos intervalos. La suma de estas áreas parciales da como resultado el área total bajo la curva.

Uno de los métodos de integración numérica más usados es el de Simpson. En este método, cada arco de la curva a integrar se aproxima a una parábola, obteniéndose el área de la curva a partir de la expresión:

$$\int_a^b f(x) dx \approx \frac{h}{3} \left\{ f(a) + 4f(a+h) + 2f(a+2h) + \dots + 2f[a+(n-2)h] + 4f[a+(n-1)h] + f(b) \right\} \quad (6)$$

Para la aplicación de esta fórmula, el número total de intervalos, n , en que se divide la curva experimental debe ser un múltiplo de

dos. El error de truncamiento en este método es proporcional a la anchura del intervalo h entre un valor de la función $f(a)$ y el siguiente $f(a+h)$.

El método de Romberg se utiliza como una corrección a los diferentes métodos de integración numérica. Este método se basa en que, si el error de truncamiento en la determinación del valor de una integral mediante un método aproximado es proporcional a h^n , si se utilizan intervalos de anchura $\frac{h}{2}$ y se aplica de nuevo el método, el error se ha reducido en un factor $1/2^n$. La comparación entre los dos valores del área obtenidos puede utilizarse como una estimación del error cometido. El valor de este error se utiliza como corrección al valor del área. Así, si A_1 y A_2 son dos aproximaciones sucesivas al valor I de una integral, obtenidas mediante el método de Simpson, la nueva aproximación que da el método de Romberg es:

$$I \simeq \frac{2^4 A_2 - A_1}{2^4 - 1}$$

La exactitud del resultado en el cálculo de la integral puede mejorarse mediante aproximaciones sucesivas.

Además de los descritos, existen otros métodos de integración numérica aproximada: método de los trapecios, de Simpson con términos correctivos, etc; la filosofía de todos ellos es la misma que la de los ya descritos, aunque puede variar la función que se utiliza para el cálculo de las áreas parciales.

Cualquiera de estos métodos puede usarse para el cálculo

lo del área de absorción de una banda; pero al igual que en el mé todo gráfico, existe el problema de la corrección de alas, proble ma que sólo puede subsanarse ajustando al contorno de la banda una función analítica que pueda integrarse entre $+\infty$ y $-\infty$.

Como se ha dicho anteriormente, la forma de las bandas de absorción en infrarrojo no se ajusta a una única función, sino que varía con el compuesto y el estado físico, pero puede describirse por combinaciones adecuadas (suma y producto) de funciones de distribución de Cauchy y de Gauss. Este hecho fué comprobado por Jones y Young (9,10), quienes desarrollaron un programa de cál culo para reproducir el perfil de las bandas como combinación de funciones Cauchy y Gauss, que puede ser utilizado para el cálculo de la intensidad absoluta de las bandas de absorción.

Más recientemente, Hernanz y Morcillo (11) pusieron a punto un programa de cálculo, denominado IRBAND, mediante el cual es posible ajustar funciones producto Cauchy-Gauss a una banda de absorción en infrarrojo de forma que se reproduzca el perfil expe rimental. El programa realiza asimismo el cálculo del área de la banda entre los límites $+\infty$ y $-\infty$.

La función producto Cauchy-Gauss puede expresarse en la forma:

$$\log \left(\frac{T_o}{T} \right)_v = \frac{x_1}{1+x_3 (v-x_2)^2} \exp \left[-x_4^2 (v-x_2)^2 \right] \quad (7)$$

donde los parámetros x_1 , x_2 , x_3 y x_4 que se han de optimizar en la realización del ajuste, están relacionados con los parámetros característicos de la banda: absorbancia en el máximo $\log (T_o/T)_{v_o}$ y frecuencia del máximo v_o , según:

$$x_1 = \log\left(\frac{T_o}{T}\right)_{v_o}$$

$$x_2 = v_o$$

$$x_3 = \frac{2}{(\Delta v_{\frac{1}{2}})_C}$$

$$x_4 = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{(\Delta v_{\frac{1}{2}})_G}$$

x_3 está relacionado con la contribución de la función de Cauchy a la banda y x_4 con la contribución de la forma de Gauss, siendo $(\Delta v_{\frac{1}{2}})_C$ y $(\Delta v_{\frac{1}{2}})_G$ sus anchuras medias respectivas. El porcentaje de Cauchy de la banda viene dado por:

$$P_C \% = \frac{x_3}{x_3 + x_4} \times 100$$

Si la banda experimental presenta un perfil con más de un máximo, es necesario utilizar dos bandas componentes (cada una de ellas composición de un producto Cauchy-Gauss), por lo que debe utilizarse la siguiente función con ocho parámetros:

$$\log\left(\frac{T_o}{T}\right)_v = \frac{x_1}{1+x_3(v-x_2)^2} \exp\left[-x_4^2(v-x_2)^2\right] + \frac{x_5}{1+x_7(v-x_6)^2} \exp\left[-x_8^2(v-x_6)^2\right] \quad (8)$$

siendo:

$$x_1 = \log\left(\frac{T_o}{T}\right)_{v'}$$

$$x_3 = \frac{2}{(\Delta v_{\frac{1}{2}}')_C}$$

$$x_2 = v'$$

$$x_4 = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{(\Delta v_{\frac{1}{2}}')_G}$$

$$x_5 = \log\left(\frac{T_0}{T}\right)_{v''}$$

$$x_6 = v''$$

$$x_7 = \frac{2}{(\Delta v_{\frac{1}{2}}'')_0}$$

$$x_8 = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{(\Delta v_{\frac{1}{2}}'')_G}$$

El porcentaje de Cauchy de cada banda componente es:

$$P'_C \% = \frac{x_3}{x_3 + x_4} \times 100 \quad ; \quad P''_C \% = \frac{x_7}{x_7 + x_8} \times 100 \quad (9)$$

A partir de los valores iniciales aproximados de los parámetros x_i , y por un proceso iterativo, el programa IRBAND optimiza dichos parámetros utilizando el método de mínimos cuadrados. Una vez obtenida la optimización se integra la función de la expresión (8). La integral de esta función está definida y su valor viene dado por:

$$B' = \frac{x_1}{x_3} \left[1 - \text{fer} \frac{x_4}{x_3} \right] \pi \exp \left(\frac{x_4}{x_3} \right)^2 + \frac{x_5}{x_7} \left[1 - \text{fer} \frac{x_8}{x_7} \right] \pi \exp \left(\frac{x_8}{x_7} \right)^2 \quad (10)$$

donde fer es la llamada función error en estadística, cuya expresión es:

$$\text{fer}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} dx \quad (11)$$

Una vez conocido el valor del área en absorbancia B' , se calcula la intensidad integrada aparente B mediante (2) y a

partir de ella, por extrapolación, se determina la intensidad absoluta A .

La utilización de este método permite prescindir de la corrección de alas ya que la integración se realiza entre $+\infty$ y $-\infty$.

I-2 - INTENSIDAD DE LAS BANDAS Y EFECTOS ELECTRONICOS.

La intensidad integrada A_i , correspondiente a la vibración normal i de una molécula poliatómica, en ausencia de anarmonicidad, puede expresarse como:

$$A_i = \frac{N \pi g_i}{3 c^2} \left(\frac{\partial p}{\partial Q_i} \right)^2 \quad (12)$$

en donde N es el número de Avogadro, c la velocidad de la luz, g_i el grado de degeneración de la vibración normal i y $(\partial p / \partial Q_i)$ es la variación del momento dipolar de la molécula con la coordenada normal correspondiente Q_i . Como se deduce de la expresión (12), la intensidad de las bandas de absorción en infrarrojo es función de la variación del momento eléctrico dipolar y, por lo tanto la modificación de la configuración electrónica de la molécula, al ejecutar ésta una vibración, debe influir sobre su valor. Se han tratado de establecer correlaciones entre los valores experimentales de las intensidades de una determinada banda y los efectos estructurales que influyen sobre la distribución electrónica del enlace o grupo atómico implicado en la correspondiente vibración característica. Los efectos electrónicos que suelen tomarse en consideración son los llamados efectos inducti

vo, mesómero o de resonancia, estérico, de campo, formación de enlaces de hidrógeno e interacciones disolvente-soluto. Aunque estos efectos interaccionan unos con otros de manera compleja, suelen tratarse como si actuasen independientemente, ya que, en general, es muy difícil conocer la magnitud de tales interacciones. Para estudiar la influencia de estos efectos electrónicos sobre la intensidad, es conveniente hacer el estudio sobre series homólogas de compuestos en las que una parte de la molécula permanece constante y en las que la variación de los efectos estructurales será pequeña de un compuesto a otro. Esto permite atribuir la variación en el valor de la intensidad a lo largo de la serie, a un limitado número de efectos estructurales que son los que varían en ella.

Krueger y Thompson (12) mostraron que la intensidad de la banda de vibración correspondiente a un grupo funcional, directamente unido a un anillo aromático sustituido, obedece a una ecuación del tipo de la de Hammett para las constantes de reactividad:

$$\log A = \log A_0 + \rho\sigma \quad (13)$$

en la que A es la intensidad integrada de la banda estudiada, A_0 la intensidad correspondiente al compuesto cuando el sustituyente es hidrógeno, ρ es la constante de Hammett para el sustituyente y σ es una constante característica del grupo estudiado.

Esta ecuación se cumple mejor en el caso de derivados meta y para sustituidos que cuando existe un sustituyente en posición orto respecto al grupo funcional.

Otros autores (13,14) proponen el uso de \sqrt{A} en lugar de $\log A$ y $\sqrt{A_0}$ en vez de $\log A_0$ en la ecuación (13), puesto que la raíz cuadrada de la intensidad está relacionada directamente con la variación del momento dipolar. Rao y col. (15) han realizado una evaluación estadística de estas dos expresiones y han demostrado que las dos son igualmente válidas.

Más recientemente, Katritzky y Topsom (16) hicieron una revisión de los distintos tipos de correlaciones entre la frecuencia e intensidad de bandas características y las constantes de los sustituyentes. Entre ellas, consideran más satisfactorias las que utilizan dos parámetros del sustituyente como ya sugirieron Krueger y Thompson (12), es decir, ecuaciones del tipo:

$$\log A = \log A_0 + \alpha \sigma_I + \beta \sigma_R \quad (14)$$

o bien:

$$A^{\frac{1}{2}} = A_0^{\frac{1}{2}} + \alpha \sigma_I + \beta \sigma_R$$

donde σ_I y σ_R son, respectivamente, los factores que dan cuenta del efecto inductivo y del efecto mesómero o de resonancia del sustituyente, siendo α y β parámetros característicos del grupo funcional estudiado y cuya relación indica la importancia relativa de ambos efectos.

Se han definido diferentes parámetros para evaluar los efectos electrónicos ejercidos por un sustituyente directamente unido a un grupo funcional. Estos parámetros son diferentes según se midan en compuestos aromáticos o en series de compuestos alifá-

ticos, ya que los efectos electrónicos posibles son también diferentes en uno y otro caso.

Taft (17) a partir de las medidas de la velocidad de hidrólisis ácida y básica de ésteres del tipo X-COOR, determinó una escala de constantes ρ^* características del grupo sustituyente X. Las constantes ρ^* miden un efecto polar del grupo X, y como mostraron Gallego, Sánchez y Morcillo (18), para los radicales alquílicos existe una relación lineal entre dichas constantes ρ^* y los valores del efecto inductivo, por lo que las correlaciones que se obtienen entre la intensidad integrada y el efecto inductivo son prácticamente iguales a las obtenidas usando dichas constantes. Por lo tanto, al estudiar la intensidad de una banda de vibración característica de un grupo funcional en una serie de compuestos alifáticos, las constantes de los sustituyentes que se usan en la ecuación (13) suelen ser las constantes ρ^* medidas por Taft.

El grupo sustituyente directamente unido al grupo funcional puede ejercer sobre éste un efecto estérico que evidentemente será mayor a medida que aumente la ramificación y longitud de la cadena carbonada. Este efecto no está incluido en los valores del parámetro ρ^* , y a veces es necesario hacer uso de un nuevo parámetro E_s en las correlaciones del tipo de la ecuación (13), para dar cuenta de la influencia del efecto estérico ejercido por el sustituyente sobre el valor de la intensidad.

Además de los efectos inductivo y estérico mencionados anteriormente, existe el llamado efecto hiperconjugativo, que supone la participación de los electrones del enlace C-H en una

resonancia con el resto de la molécula y el efecto total de cesión de electrones del grupo alquílico es la resultante de los efectos inductivo e hiperconjugativo actuando simultáneamente.

Para poder relacionar rigurosamente la intensidad de una banda con parámetros estructurales sería necesario disponer de medidas en fase gaseosa, lo cual no es siempre posible, debido a la baja presión de vapor de muchos compuestos y a que la técnica de medida de intensidades en gases es mucho más laboriosa que en disolución. Por lo tanto, la mayoría de los estudios de intensidades se realizan en disolución, y por ello es necesario considerar el efecto del disolvente sobre el valor de la intensidad, como se describe en el siguiente apartado de esta memoria.

I-3 -EFECTOS DEL DISOLVENTE.

I-3a - Naturaleza de la interacción soluto-disolvente.

Las interacciones soluto-disolvente suelen clasificarse en dos grupos, de acuerdo con la magnitud del desplazamiento en los niveles de energía de vibración provocado por la interacción (fuerza de la interacción):

1) Interacciones específicas fuertes, que dan lugar a la formación de complejos más ó menos estables entre un soluto polar y un disolvente también polar. Esta clase de interacción ha sido muy estudiada y es generalmente del tipo dador-aceptor, con carácter de enlace de hidrógeno en muchos casos (19). La formación de estos complejos lleva consigo una energía de interacción alta, aproximadamente igual a la energía del enlace dador-aceptor formado.

La banda de vibración característica del grupo que interviene en la formación del complejo, generalmente se ensancha y la frecuencia se desplaza considerablemente del valor que se observa cuando el grupo está libre.

2) Interacciones "no específicas" débiles entre solutos polares y disolventes no polares o débilmente polares. Estas interacciones son de tipo físico, tales como interacciones ion-dipolo, dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido, y provocan cambios en las propiedades dieléctricas del medio que rodea a la molécula que absorbe la radiación.

Además de estos tipos de interacciones, se han propuesto otros (20,21) que darían lugar a la aparición de los llamados "complejos de colisión" formados en los choques que tienen lugar entre las moléculas de soluto y disolvente. Puesto que la transición vibracional, correspondiente a un grupo funcional, ocurre en un intervalo de tiempo muy corto, es posible observar tal transición incluso en entidades de muy corta vida, como las que se podrían formar por colisiones entre moléculas en estado líquido.

I-3b - Ecuaciones que relacionan la intensidad en dos medios diferentes.

Para interpretar los cambios debidos a interacciones no específicas, inducidas por el disolvente en los parámetros espectrales de las moléculas de soluto, se han desarrollado diversas teorías, muchas de las cuales hacen uso del modelo del "campo de reacción" introducido por Onsager (22). En este modelo se supone a la molécula de soluto como un dipolo elemental situado en el centro de una cavidad esférica, rodeada por el disolvente, que se

supone se comporta como un medio dieléctrico continuo. El campo de reacción es entonces el campo eléctrico medio que actúa sobre una molécula de soluto, originado por la distribución de cargas de las moléculas de disolvente que la rodean.

La expresión para el campo de reacción \underline{F} en función del momento dipolar \underline{p} de la molécula de soluto es:

$$\underline{F} = g \cdot \underline{p}$$

donde

$$g = \frac{2}{a^3} \left[\frac{D-1}{2D+1} \right]$$

siendo a el radio de la cavidad esférica que se supone rodea a la molécula de soluto y D es la constante dieléctrica o permitividad relativa del medio.

Utilizando esta expresión para \underline{F} , Polo y Wilson (23) mostraron que la relación entre la intensidad de una banda de absorción media en fase líquida A_l y en fase gaseosa A_g podía expresarse como:

$$\frac{A_l}{A_g} = \frac{1}{n} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \quad (16)$$

donde n es el índice de refracción del líquido.

Según Rao y col. (24), la expresión (16), aunque está derivada para líquidos puros, da buenos resultados al aplicarla a disoluciones de n-hexano en disolventes no polares.

Mallard y Straley (25) y Person (26) extendieron este tratamiento al caso de disoluciones; la expresión obtenida por estos autores es:

$$\frac{A_s}{A_g} = \frac{1}{n_s} \left(\frac{n^2 + 2}{(n/n_s)^2 + 2} \right)^2 \quad (17)$$

en la que n y n_s son los índices de refracción del soluto y de la disolución, respectivamente.

Hirota (27), considerando la energía de estabilización que actúa sobre una molécula de soluto debida a las interacciones electrostáticas con las moléculas de disolvente que la rodean, derivó la siguiente relación entre las intensidades en disolución y en fase gaseosa:

$$\frac{A_s}{A_g} = \left(\frac{(n^2 + 2)(2D + 1)}{3(2D + n^2)} \right)^2 \quad (18)$$

Hirota comprueba que esta expresión reproduce satisfactoriamente la relación observada entre las intensidades de la banda de tensión C=O de unos cuantos compuestos carbonílicos, medidos en disoluciones de tetracloruro de carbono, cloroformo y en fase gaseosa.

Estas expresiones predicen una variación constante de la intensidad en el paso de líquido a gas, mientras que experimentalmente se observa que la magnitud del efecto del disolvente varía considerablemente en diferentes clases de compuestos. La consideración de este hecho llevó a Brown (28) a proponer una nueva ecuación que tuviese en cuenta estas observaciones. Brown se basa en la expresión de la intensidad de una banda de absorción en infrarrojo en fase líquida:

$$A = \frac{1}{n} \frac{N\pi}{3c^2} \left(\frac{\partial p}{\partial Q} \right)^2$$

donde N es el número de Avogadro, c la velocidad de la luz, n el

índice de refracción del medio que rodea a la molécula que absorbe la radiación, \underline{p} es el momento dipolar y \underline{Q} la coordenada normal de vibración.

Para comparar la intensidad de una banda en dos medios diferentes, debe ser evaluado $\left(\frac{\partial \underline{p}}{\partial \underline{Q}}\right)$ en los dos casos.

Suponiendo que el momento dipolar de una molécula disuelta en un disolvente no polar es función de su momento dipolar en estado gaseoso \underline{p}_v , entonces:

$$\frac{\partial \underline{p}_s}{\partial \underline{Q}} = \frac{\partial \underline{p}_s}{\partial \underline{p}_v} \frac{\partial \underline{p}_v}{\partial \underline{Q}} \quad \text{y} \quad \frac{A_2}{A_1} = \frac{n_1}{n_2} \frac{(\partial \underline{p}_{s2} / \partial \underline{p}_v)^2}{(\partial \underline{p}_{s1} / \partial \underline{p}_v)^2}$$

y aceptando la relación entre \underline{p}_s y \underline{p}_v establecida por Frank (29) de forma semiempírica:

$$\underline{p}_s = \left[1 + C - C/n_s^2 \right] \underline{p}_v$$

donde \underline{C} es una constante que depende de la geometría del soluto, Brown obtiene la expresión:

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{n_1}{n_2} \left[\frac{1 + C - C/n_2^2}{1 + C - C/n_1^2} \right]^2 \quad (19)$$

que muestra la relación entre los valores de la intensidad de una banda de absorción en infrarrojo medida en dos medios distintos. La aplicación de la ecuación {19} a la variación de la intensidad de la banda de tensión $\text{C}\equiv\text{N}$ del p-metil y p-fluorbenzo nitrilo en cuatro disolventes diferentes, conduce a mejores resultados que las ecuaciones anteriormente citadas, pero sólo explica de forma cualitativa los resultados obtenidos.

Buckingham (30,31) propone una ecuación que relaciona la intensidad de una banda de vibración en disolución con el valor obtenido para la misma banda en fase gaseosa:

$$\frac{A_s}{A_g} = \left[\frac{9 n^2}{(n^2+2)(2n^2+1)} \right]^2 \left[1 + C_D \frac{D-1}{2D+1} + C_n \frac{n^2-1}{2n^2+1} \right] \quad (20)$$

donde C_D y C_n son constantes para un soluto particular y n y D son el índice de refracción y la permitividad dieléctrica relativa ó ϵ_r dieléctrica del disolvente. Posteriormente, este mismo autor evaluó las constantes C_D y C_n y propuso una segunda ecuación:

$$\frac{2n^2+1}{3n\sqrt{n}} \left(\frac{A_s}{A_g} \right)^{\frac{1}{2}} = 1 + 0.6 \left(\frac{n^2-1}{2n^2+1} \right) + \frac{2 p_1 a'}{p' a^3} \left(\frac{D-1}{2D+1} \right) + \dots \quad (21)$$

donde n y D tienen el mismo significado que en la ecuación (20), p_1 es el momento dipolar de equilibrio de la molécula de soluto, a' es la derivada de la polarizabilidad con la coordenada normal, p' la derivada del momento dipolar con la coordenada normal y a es el radio de la esfera en la que se supone sumergida la molécula de soluto, como se explicó anteriormente al comentar el modelo de Onsager.

Según la ecuación (21) la representación de

$$\left\{ \frac{2n^2+1}{3n\sqrt{n}} \left(\frac{A_s}{A_g} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 - 0.6 \left(\frac{n^2-1}{2n^2+1} \right) \right\}$$

frente a

$$\left(\frac{D-1}{2D+1} \right)$$

debe ser una línea recta de pendiente:

$$2p_1 \alpha' / p' a^3$$

Mirone (32), basándose también en el modelo del campo de reacción de Onsager, derivó una ecuación similar a las de Buckingham, que tiene en cuenta el cambio de la polarizabilidad molecular durante la vibración:

$$\frac{A_s}{A_g} = \frac{1}{n_s} \left(\frac{n^2+2}{\left(\frac{n}{n_s}\right)^2+2} \right)^2 \left[1 + \frac{(2n_s^2-2)(n^2-1)}{3(2n_s^2+n^2)} \frac{p}{\alpha} \frac{\partial \alpha / \partial Q}{\partial p / \partial Q} \right]^2 \quad \{22\}$$

el factor entre corchetes vale la unidad para todas las moléculas no polares ($p=0$) y la ecuación {22} se convierte en este caso particular en la ecuación {17} de Person (26), Mallard y Straley (25).

M. Kakimoto y T. Fujiyama (33) calcularon el campo eléctrico que actúa sobre una molécula de soluto, basándose en un modelo de interacción dipolo-dipolo diferente del de Onsager. El modelo supone a las moléculas de soluto y disolvente distribuidas uniforme y homogéneamente en el vacío. Las propiedades físicas de cada molécula, tales como su momento dipolar, polarizabilidad, etc, son las mismas que tendrían en estado gaseoso, aunque modificadas como consecuencia de las interacciones moleculares que se producen al ser la densidad del líquido (o disolución) mayor que la del gas.

Utilizando este modelo, calculan el campo eléctrico medio que actúa sobre una molécula de soluto debido a las moléculas de disolvente que la rodean, y reproducen satisfactoriamente los resultados observados acerca de la variación de la in

tensidad con la concentración en las bandas ν_3 del CH_3I en CS_2 y ν_2 y ν_8 del CH_3CN en disoluciones de CH_3CCl_3 y nitrometano. Sin embargo, no llegan a hacer una estimación cuantitativa de los efectos de la interacción dipolo-dipolo sobre la intensidad medida en disolución, de forma que sea posible corregir estos valores y obtener así el valor de la intensidad en estado gaseoso.

Bakhshiev y col. (34,35,36,37) han desarrollado una teoría según la cual las diferencias observadas en el espectro de vibración de moléculas en fases condensadas son debidas al cambio en la intensidad de la radiación que actúa sobre dichas moléculas (campo efectivo) cuando están sumergidas en un dieléctrico. Como consecuencia, el espectro observado puede diferir considerablemente del espectro verdadero y la intensidad integrada de una banda de absorción vendrá definida en este caso por:

$$A^* = \int \theta(\nu) \epsilon(\nu) d\nu$$

donde $\theta(\nu)$ es el factor de corrección que tiene en cuenta la influencia del campo efectivo que actúa sobre una molécula en un medio condensado.

Para expresar $\theta(\nu)$ en función de magnitudes características de las moléculas de soluto y disolvente, estos autores han elegido dos modelos para describir el sistema molécula-medio estudiado:

a) Modelo de Lorentz. Según este modelo, el campo efectivo, E_{ef} , que actúa sobre una molécula en un medio condensado se relaciona con el campo medio incidente, E_{med} , según:

$$E_{\text{ef}} = \frac{n^2 + 2}{3} E_{\text{med}}$$

La aplicación de este modelo al caso de bandas débiles o disoluciones diluídas conduce a una expresión muy simple para $\underline{\theta}(\nu)$:

$$\theta(\nu) = \frac{9n}{(n^2+2)^2} \quad n=\text{índice de refracción del disolvente}$$

y

$$A^* = \frac{9n}{(n^2+2)^2} A$$

expresión que coincide con la derivada por Polo y Wilson (23) para la relación entre las intensidades en fase líquida y gaseosa.

b) Modelo de Onsager-Böttcher. En este modelo, el campo de reacción se considera inducido por las moléculas de disolvente que rodean a una dada de soluto. La expresión para el campo efectivo es ahora:

$$E_{\text{eff}} = \frac{3n^2}{2n^2+1} \frac{1}{1-f\alpha} E_{\text{med.}}$$

donde $\underline{\alpha}(\nu) = \alpha(\nu) - i\underline{\alpha}'(\nu)$ es la polarizabilidad compleja de la molécula a la frecuencia $\underline{\nu}$, y

$$f = \frac{1}{a^3} \frac{2(n^2-1)}{2n^2+1}$$

Para bandas débiles de un líquido, este modelo conduce a la siguiente expresión de $\underline{\theta}(\nu)$:

$$\theta(\nu) = \frac{(2n^2+1)^2}{9n^3} \left(1 - \frac{\alpha}{a^3} \frac{2n^2-2}{2n^2+1} \right)^2$$

y

$$A^* = \frac{(2n^2+1)^2}{9n^3} \left[\left(1 - \frac{\alpha}{a^3} \frac{2n^2-2}{2n^2+1} \right)^2 \right] A \quad (23)$$

donde α es la polarizabilidad de la molécula de soluto y a es el radio de la cavidad esférica en que se supone está encerrada la molécula de soluto.

Para bandas fuertes en disolución diluída:

$$\theta(\nu) = \frac{(2n^2+1)}{9n^3} \left(1 - \frac{\alpha}{a^3} \frac{2n^2-2}{2n+1} \right)^2 + \left(\frac{\alpha'}{a^3} \frac{2n^2-2}{2n^2+1} \right)^2$$

y

$$A^* = \frac{2n^2+1}{9n^3} \left[\left(1 - \frac{\alpha}{a^3} \frac{2n^2-2}{2n+1} \right)^2 + \left(\frac{\alpha'}{a^3} \frac{2n^2-2}{2n^2+1} \right)^2 \right] A \quad (24)$$

Según estos autores, el espectro observado en fase gaseosa coincide con el espectro verdadero y la magnitud A^* corregida puede coincidir, aunque no en todos los casos, con la intensidad A en fase gaseosa. Por lo tanto, al estudiar la variación de la intensidad de una banda de vibración con el cambio de fase gas, líquido, es necesario hacer primero la corrección debida al efecto de campo y determinar A^* para poder interpretar la variación de la intensidad con el estado físico únicamente en función de la variación en las propiedades de las moléculas en las dos fases.

Todas las ecuaciones anteriores son aplicables a estudios de efectos del disolvente sobre la intensidad de las bandas del espectro infrarrojo. Recientemente se han publicado estudios sobre los efectos del disolvente sobre la intensidad de las bandas del espectro electrónico de una sustancia en disolución; así, Myers y Birge (38) derivaron una expresión simple que da cuenta del efecto

del disolvente sobre la fuerza del oscilador en el espectro electrónico de una molécula de soluto. Su teoría se basa en la consideración de la perturbación, en los estados fundamentales y excitado del soluto, ejercida por las interacciones dipolares entre los momentos de transición de soluto y disolvente.

La expresión obtenida por estos autores, que relaciona la fuerza del oscilador f de una molécula de soluto en dos disolventes diferentes A y B, es:

$$\frac{f_A}{f_B} = \frac{\left[1 - 3G'' \frac{n_A^2 - 1}{n_A^2 + 2} \right]^2 v_A}{\left[1 - 3G'' \frac{n_B^2 - 1}{n_B^2 + 2} \right]^2 v_B} \quad (25)$$

donde n_A y n_B son los índices de refracción del disolvente A y B respectivamente, v_A y v_B los números de ondas de la transición estudiada y G'' es un factor que tiene en cuenta la forma de la molécula de soluto.

De la definición de f :

$$f = \frac{1000 \ln 10 \pi e^2}{N_A} \int \epsilon(v) dv = \text{cte} \cdot \int \epsilon(v) dv$$

se deduce que la expresión (25) derivada para f_A y f_B es aplicable igualmente a las intensidades integradas A_A y A_B en los dos medios A y B, al ser éstas magnitudes directamente proporcionales a las fuerzas del oscilador.

En el caso de que uno de los medios sea la fase de vapor ($n=1$), la relación (25) se reduce a:

$$\frac{f_A}{f_{\text{vap}}} = 1 - 3G'' \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \frac{v_A}{v_{\text{vap}}} \quad \{26\}$$

80

II- PARTE EXPERIMENTAL

II-1-INSTRUMENTACION.

Los registros de las bandas se han realizado utilizando un espectrofotómetro infrarrojo Perkin-Elmer modelo 580, de doble rayo, que está conectado mediante una interfase analógico-digital a un ordenador INTERDATA 6/16, que proporciona los datos de absor**ba**ncia digitalizados en el intervalo de frecuencias deseado.

La utilización del ordenador permite hacer la corrección de fondo adecuada en cada caso. Así , en los espectros realizados en disolución puede eliminarse la contribución del disolvente, sin más que restar al espectro de la disolución el del disolvente co**rr**espondiente.

La zona registrada varía en los diferentes compuestos, pero se mantiene en todos los casos entre 1800 cm^{-1} y 1640 cm^{-1} . La resolución utilizada ha sido de 2 cm^{-1} a lo largo de toda la **ba**nda, para lo cual se ha seleccionado el modo 4 B (Integrated Scan Mode) del espectrofotómetro Perkin-Elmer 580, con un tiempo de registro de 20 minutos para este intervalo de frecuencias.

La lectura de los datos de absorbancia del espectro, una vez efectuada la corrección de fondo, se ha hecho en intervalos de 1 cm^{-1} . La entrada y salida de datos del ordenador se efectúa a **tr**aves de un teletipo TELETYPE modelo ASR-33, conectado directamente a él.

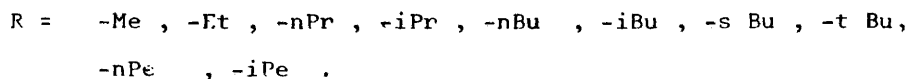
Para determinar la intensidad integrada de cada banda se ha procedido al ajuste de funciones producto Cauchy-Gauss a los **da**tos experimentales mediante el programa IRBAND descrito en la primera parte de esta memoria. Este método permite calcular el área

de la banda entre $+\infty$ y $-\infty$ y hace que sean comparables entre sí las medidas de intensidad de todos los compuestos de la serie, como se ha descrito anteriormente en esta memoria.

El programa de cálculo IRBAND se ha procesado en el ordenador UNIVAC, sistema 1110/8 del centro de cálculo de la J.E.N. Se ha utilizado también el trazador de curvas CALCOMP de la J.E.N. para obtener los registros gráficos de las funciones ajustadas en cada caso.

II- 2-PRODUCTOS Y CELULAS.

En el trabajo que se expone en la presente Memoria, se ha llevado a cabo un estudio de la intensidad en infrarrojo de la banda de vibración de tensión del grupo C=O en una serie de diez metil-alquil cetonas alifáticas, de fórmula general Me-CO-R, con:



Todas estas cetonas proceden de la firma FLUKA A.G. Chemische Fabrik Buchs. S.G. (Suiza). Se han registrado los espectros infrarrojos de todas estas sustancias en la zona de 4000 cm^{-1} a 180 cm^{-1} y comprobado que coinciden con los que se dan en la bibliografía para los productos puros (39,40). La pureza de los compuestos ha sido también comprobada por cromatografía de gases, siendo en todos los casos del 99%, salvo en la dimetilcetona cuya pureza es del 100%.

Los disolventes utilizados han sido: tetracloruro de car

bono, ciclohexano, disulfuro de carbono y acetonitrilo, todos ellos de la casa Merck, calidad UVASOL. El espectro infrarrojo de todos ellos coincide así mismo con el que se da en la bibliografía para los compuestos puros (41). No obstante, se ha observado que en el caso de acetonitrilo, cuando permanece en contacto con la atmósfera durante cierto tiempo aparece en su espectro una nueva banda en la zona de $1700-1600\text{ cm}^{-1}$, atribuible a la absorción de agua por parte de este disolvente. Este problema se elimina al restar el espectro del disolvente del de la disolución, por lo que no es de esperar que interfiera en los valores de la intensidad obtenidos.

Se han utilizado tres pares de células con ventanas de bromuro potásico y con espesores de $416 \pm 5\text{ }\mu\text{m}$, $508 \pm 5\text{ }\mu\text{m}$ y $608 \pm 5\text{ }\mu\text{m}$ respectivamente. La determinación del espesor de cada célula se ha hecho por el método de interferencias. Estos espesores se han elegido de forma que al combinar las células con disoluciones cuya concentración sea del orden de $1 \cdot 10^{-2}\text{ M}$ den valores de la absorbancia en el máximo de la banda, $\log(T_0/T)_m$, comprendidos entre 0,2 y 0,8, zona en la que los errores experimentales son menores.

II- 3- MEDIDAS REALIZADAS.

II-3a- Antecedentes Bibliográficos

En un repaso bibliográfico de los trabajos realizados anteriormente sobre los espectros de vibración en infrarrojo de cetonas alifáticas, se observa que muchos de ellos se dedican al estudio y asignación de las frecuencias de las bandas observadas

en el espectro, al cálculo de constantes de fuerza o al estudio de la influencia de distintos factores intra e intermoleculares sobre las frecuencias de vibración. No se discutirá ninguno de estos trabajos, ya que no están directamente relacionados con el tema que se estudia en esta Memoria.

Los trabajos publicados sobre intensidades de la banda carbonílica pueden distribuirse en tres grupos. Algunos autores, como Thompson y Jameson (42), Wood y Buckingham (43) y Flett (44), estudian la intensidad de la banda de vibración de un determinado grupo funcional como instrumento de diagnosis estructural complementario a la medida de la frecuencia de dicha banda. Así, Wood y Buckingham (43), a partir de los valores de la intensidad de la banda de tensión carbonílica medidos en varias cetonas alifáticas en disoluciones en acetonitrilo, concluyen que la intensidad característica del grupo $C=O$ en cetonas alifáticas debiera ser de $7500 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$.

Un segundo grupo de trabajos como los de Josien y Lascombe (45) Bayliss, Cole y Little (46), Lascombe, Grange y Josien (47) Thompson y Jewell (48) y Whetsel y Kagarise (49) estudian la variación de la intensidad de la banda de tensión $C=O$ de algunas cetonas con el cambio de disolvente. Dado que la acetona es la más sencilla de todas las cetonas alifáticas, ha sido la más estudiada por los autores citados.

En el tercer tipo de trabajos se estudia la variación de la intensidad de la banda de vibración correspondiente a un determinado grupo funcional, en una serie de homóloga de compuestos y se relaciona esta variación con los efectos de cesión

de electrones de los grupos sustituyentes directamente unidos al grupo que vibra. Así, Gallego, Sánchez y Morcillo (18) midieron la intensidad de la banda de vibración carbonílica en series de cetonas alifáticas y para-alquilo benzaldehidos en disolución en tetracloruro de carbono, y pusieron de manifiesto que la intensidad de dicha banda en las series de cetonas alifáticas, disminuye gradualmente al aumentar el efecto inductivo +I del sustituyente directamente unido al grupo C=O.

Otros trabajos que no están incluidos en la clasificación anterior, se ocupan de fenómenos que influyen en la aparición de la banda carbonílica modificando su perfil; por ejemplo, Forrel y Fouassier (50) estudian la resonancia de Fermi entre el nivel fundamental correspondiente a la vibración de tensión ν (C=O) y el correspondiente a la combinación de la tensión antisimétrica ν_a (C-C) con la vibración de deformación δ (C=O) : ν_a (CC) + δ (C=O), en el caso de la acetona hexa deuterada, y apuntan la posibilidad de un fenómeno parecido en la acetona no deuterada.

Por otra parte, Hirota y col. (51) y Shimanouchi y col. (52), estudian la existencia de isómeros rotacionales en algunas metil-alquilo cetonas, hecho que hace que la banda carbonílica pueda desdoblarse en dos, como se comentará en el siguiente apartado de esta Memoria.

II-3b- Factores que influyen en el perfil de las bandas.

En el espectro infrarrojo de la banda de tensión $C=O$ de las metil alquil cetonas se observa en casi todos los casos un perfil asimétrico e incluso, en la dimetil cetona, la presencia de un hombro en el ala de altas frecuencias, que se separa de la banda principal a medida que aumenta la polaridad del disolvente, y que en fase gaseosa se superpone al máximo de la banda, haciendo el contorno sumamente irregular. En la figura 1 se muestra el perfil de la banda carbonílica de la acetona en diferentes disolventes; en ella puede observarse la variación de la intensidad relativa con el cambio de disolvente. Este hecho ya había sido observado por Bayliss y col. (46) quienes midieron dos bandas en la región carbonílica para la acetona; una débil a 1750 cm^{-1} y una intensa a 1720 cm^{-1} ; sin embargo no hicieron ninguna asignación de la banda débil. Deleplane y Overend (53) en un trabajo de asignación de las bandas del espectro infrarrojo de la acetona miden en la zona de $1700\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ dos bandas, una muy intensa a 1715 cm^{-1} , que asignan a la vibración de tensión $\nu(C=O)$ de simetría A_1 (supuesta una geometría C_{2v} para la molécula de acetona), y un hombro a 1746 cm^{-1} , que asignan a la vibración de combinación de la banda de tensión antisimétrica $\nu_a(C-C-C)$, de simetría B_1 , con la correspondiente a la deformación carbonílica $\delta(C=O)$, también de simetría B_1 , cuyas vibraciones fundamentales miden a 1218 cm^{-1} y 530 cm^{-1} respectivamente.

Al registrar el espectro de la acetona en disolventes de diferente polaridad hemos observado que a medida que aumenta la polaridad del disolvente, la frecuencia de la banda asignada

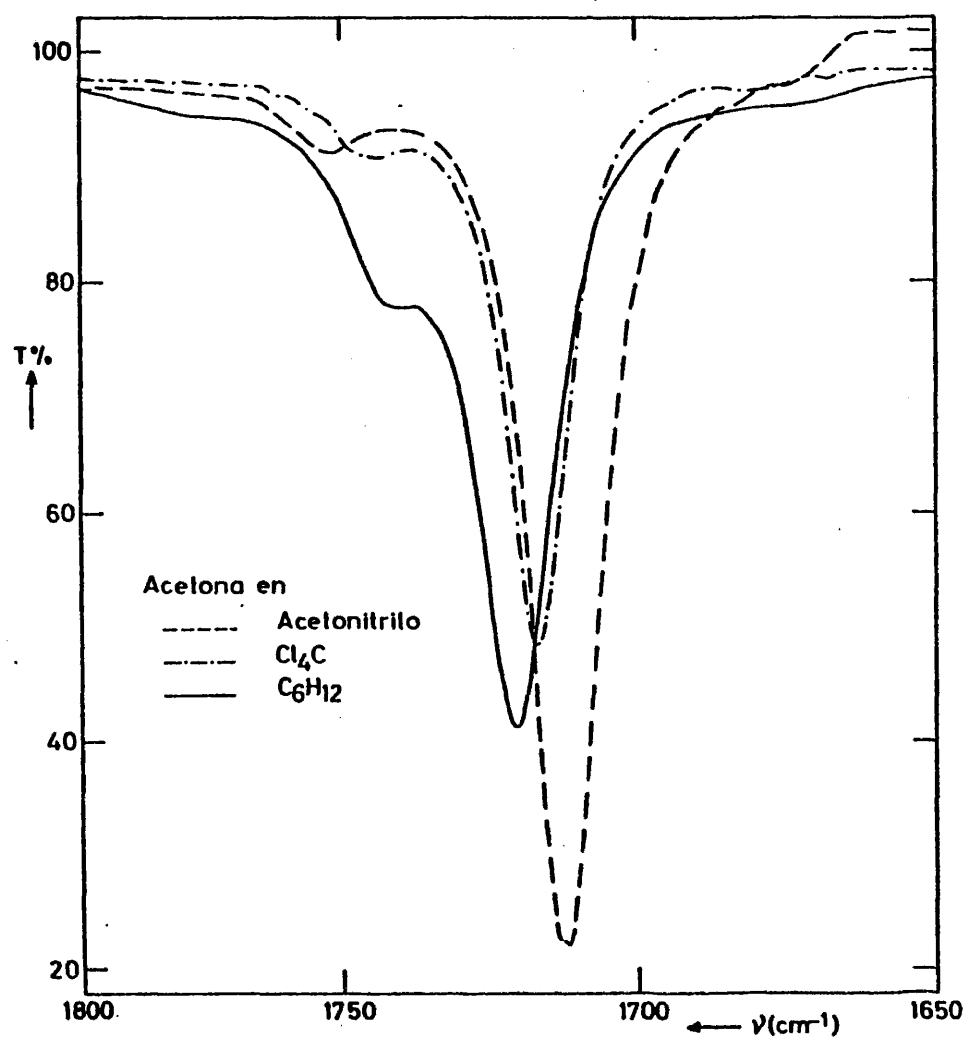


Fig. 1.- Perfil de la banda de tensión carbonílica de la acetona en varios disolventes.

a la vibración de tensión C=O disminuye, mientras que la frecuencia de la banda de la vibración de tensión antisimétrica $\nu_a(\text{C-C-C})$ aumenta y de la deformación carbonílica $\delta'(\text{C=O})$ apenas varía. Esto hace que el hombro de la banda carbonílica, que corresponde a la combinación de las dos anteriores, se separe del máximo. Este hecho confirma la asignación de Dellepiane y Overend, ya que la banda asignada a la combinación $\nu_a(\text{C-C-C}) + \delta'(\text{C=O})$ se desplaza en el mismo sentido que la suma de las dos vibraciones fundamentales correspondientes. A continuación se resumen los valores de las frecuencias del máximo de la banda carbonílica, ν_1 y de la banda de combinación, ν_2 , medidos en varios disolventes. Como puede observarse, la mayor separación entre las dos bandas corresponde a la disolución de acetona en cloroformo.

Disolvente	ν_1/cm^{-1}	ν_2/cm^{-1}	Δ/cm^{-1}
cloroformo	1710.4	1752.0	41.6
dicloroetano	1712.3	1751.0	38.7
acetonitrilo	1712.8	1750.0	37.2
alcohol n-propílico	1709.7	1746.0	36.3
benceno	1715.6	1746.0	30.4
disulfuro de carbono	1715.8	1742.8	27.0
tetracloruro de carbono	1717.3	1742.5	25.3
eter etílico	1718.2	1743.2	25.0
ciclohexano	1721.0	1742.9	21.9
n-hexano	1722.0	1742.0	20.0

Por otra parte, la banda de combinación $\nu_a(C-C-C) + \delta(C=O)$ tiene la misma simetría, A_1 , que la banda de tensión simétrica $\nu(C=O)$, por lo que entre los dos niveles de vibración puede existir una resonancia de Fermi, como ya indicaron Forel y col. (50) para la acetona deuterada. Esta interacción por resonancia de Fermi dará lugar a un desplazamiento de las frecuencias respecto a los valores esperados, si no existiese esta perturbación, y a una redistribución de la intensidad entre la banda fundamental y la combinación, de forma que esta última gana intensidad a costa de la primera. La perturbación será tanto mayor cuanto más próximos estén entre sí los niveles que intervienen; así, es de esperar que en ciclohexano, donde las dos bandas se observan a 1743 cm^{-1} y 1722 cm^{-1} , es decir con una separación de 21 cm^{-1} , la perturbación por resonancia de Fermi sea mayor que en acetoni-trilo, donde la separación observada entre las dos bandas es de 39 cm^{-1} .

Se ha llevado a cabo un estudio más profundo de la resonancia de Fermi en la acetona (54) y se ha obtenido como resultado que la relación entre las intensidades de la banda fundamental y la de combinación en ausencia de perturbación, es aproximadamente de 1500 a 1; por lo tanto, la intensidad que se observa en la banda de combinación puede deberse a la aportación de la banda carbonílica, por lo que el valor de la intensidad de la banda de tensión $C=O$ en la acetona si no existiese perturbación, sería la suma de las dos bandas observadas en la zona de $1800-1600\text{ cm}^{-1}$ y así se ha considerado en esta Memoria.

El fenómeno de resonancia descrito aquí, puede explicar

la diversidad de valores que se dan en la bibliografía para la intensidad de la banda de tensión carbonílica en la acetona.

Las restantes metil-alquil cetonas muestran una asimetría más o menos pronunciada en el lado de baja frecuencia de la banda carbonílica, de manera que ésta se puede descomponer en dos bandas simétricas, excepto en la metil ter-butil cetona, cuya banda es prácticamente simétrica. En la figura número 2 se muestra el perfil de la banda $\nu_{C=O}$ de la metil etil cetona en disolución de ciclohexano y en la figura número 3, el de la metil isobutil cetona en disolución en ciclohexano y acetonitrilo. Como puede observarse, la asimetría es muy leve en la metil etil cetona, mientras que en la metil isobutil cetona se observa un hombro bien diferenciado en la disolución en ciclohexano, que aumenta de intensidad cuando el disolvente es acetonitrilo. La presencia de este tipo de bandas en el ala de bajas frecuencias de la banda carbonílica fué atribuido por M. Hirota y col. (51) a la existencia de dos isómeros rotacionales con distinta estabilidad a temperatura ambiente. Estos autores asignaron las dos bandas en que se puede descomponer la banda carbonílica, a los dos conformeros correspondientes en la metil etil y metil isopropil cetonas. En la metil ter-butil cetona únicamente existiría un rotámero a temperatura ambiente dada la simetría del radical ter-butilo. En esta misma línea, T. Shimanouchi y col. (52) estudiaron la zona de baja frecuencia de los espectros infrarrojos de la metil etil y metil propil cetonas y observaron un desdoblamiento de algunas bandas que atribuyeron igualmente a la presencia de dos isómeros rotacionales.

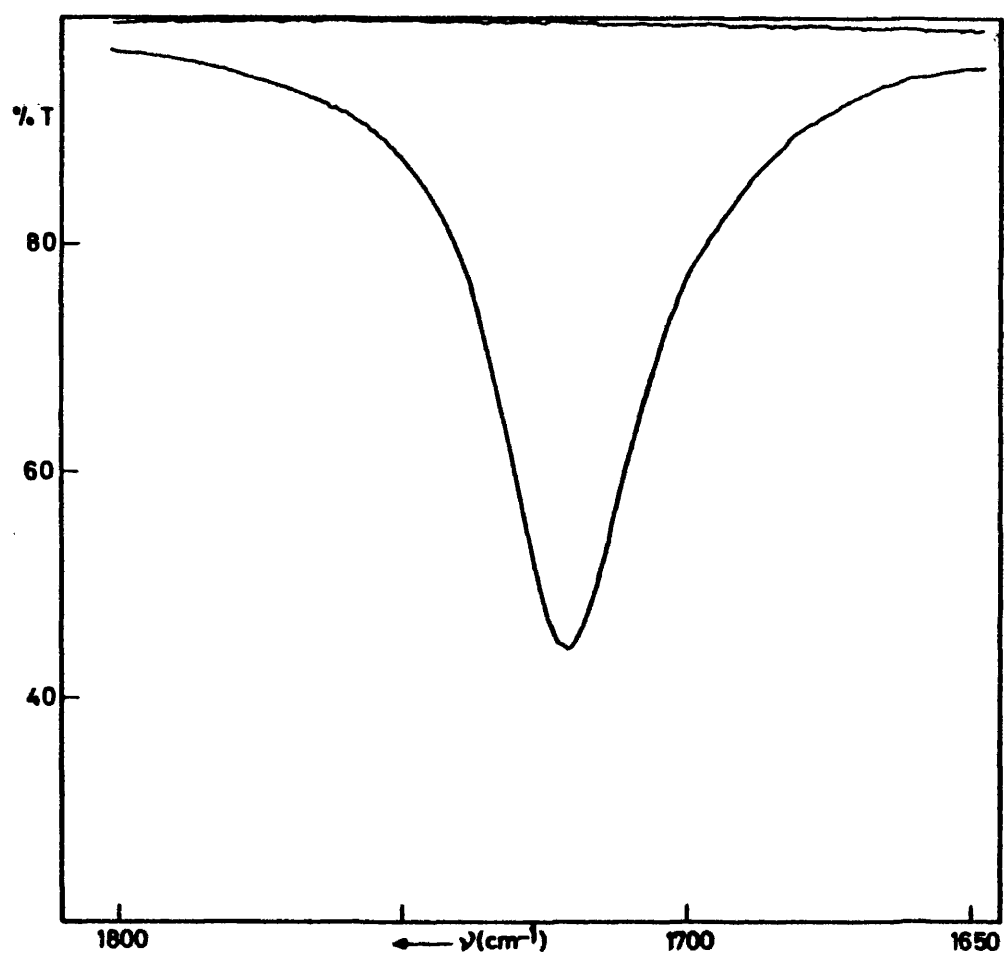


Fig 2.- Perfil de la banda de tensión carbonílica de la metil etil cetona en disolución en ciclohexano.

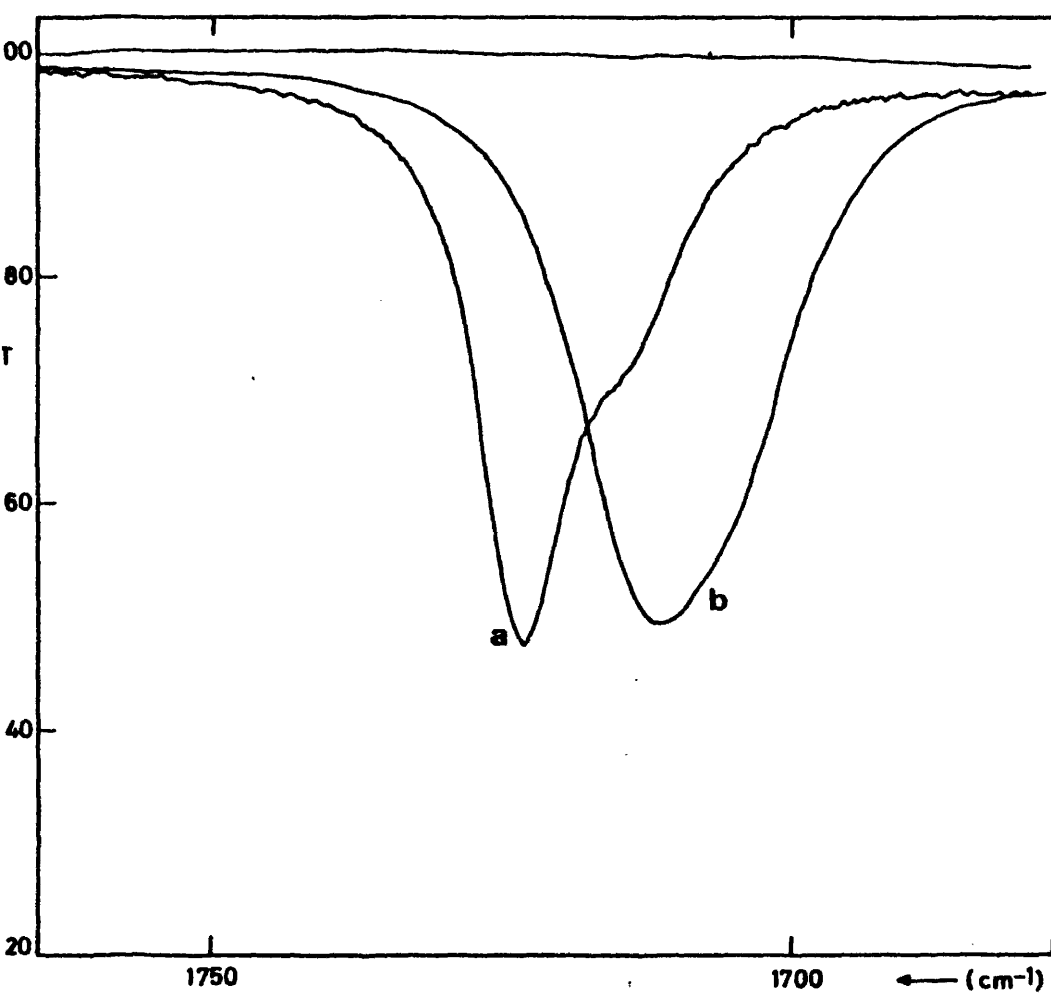


Fig 3.- Perfil de la banda de tensión carbonílica de la metil isobutil cetona en disolución: a) en ciclohexano; b) en acetonitrilo.

La intensidad integrada de la banda carbonílica en estos casos es igual a la suma de la intensidad de las bandas correspondientes a cada rotámero.

II-3c- Medida de los parámetros aparentes.

La medida de los parámetros característicos de la banda carbonílica en los diez compuestos de la serie de las metil alquil cetonas estudiados, se ha llevado a cabo en disolución en cuatro disolventes: ciclohexano, tetracloruro de carbono, disulfuro de carbono y acetonitrilo. Se ha comprobado que en todos los casos las disoluciones cumplen la ley de Lambert-Beer. En la figura 4 se muestra como ejemplo la representación gráfica de esta ley para la metil secbutil cetona y metil isopropil cetona en disolución en disulfuro de carbono.

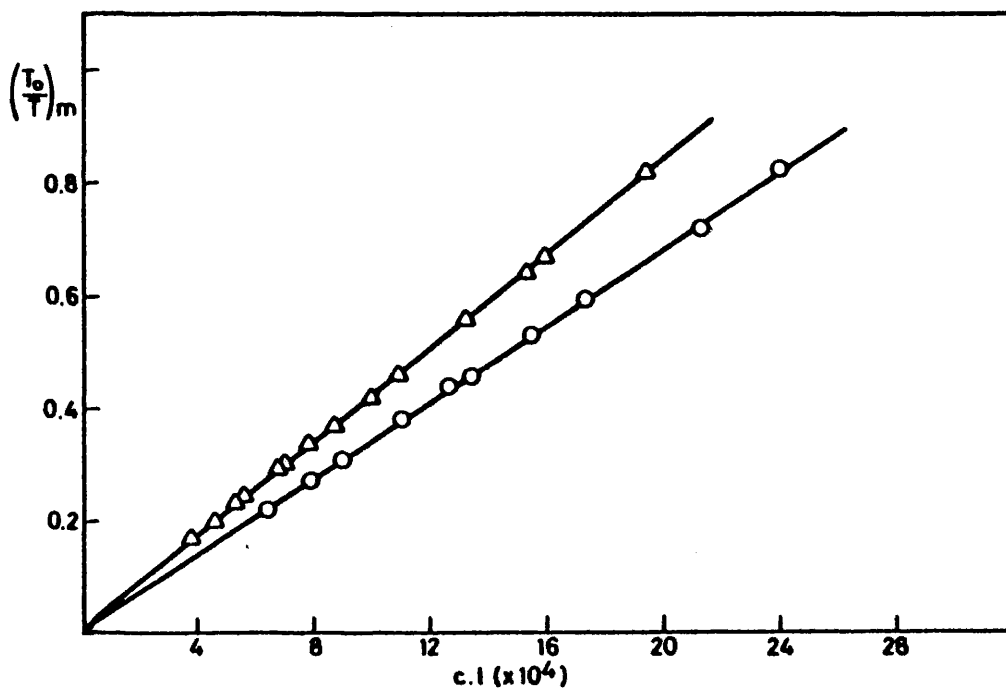


Fig. 4.- Ley de Lambert-Beer para la metil ipropil cetona (Δ) y metil sbutil cetona (O) en disolución en disulfuro de carbono.

El área de cada banda se ha calculado, como se ha indicado anteriormente en esta Memoria, ajustando a los datos experimentales de absorbancia funciones producto Cauchy-Gauss que reproducen el perfil experimental, y efectuando una integración de estas funciones entre $+\infty$ y $-\infty$. El ajuste se ha llevado a cabo mediante el programa IRBAND descrito en la primera parte de esta Memoria. Este procedimiento elimina ambigüedades en el intervalo de integración y hace que sean comparables los datos de intensidad en todos los compuestos, aunque varíe la forma de la banda a lo largo de la serie.

En todos los casos se han utilizado dos funciones producto Cauchy-Gauss para reproducir el perfil experimental, excepto en la metil ter-butil cetona, cuya banda carbonílica es prácticamente simétrica y se ajusta a una única función.

En la figura número 5 se muestra un ejemplo del ajuste efectuado para las dimetil y metil ter-butil cetonas en ciclohexano; en ella está representado el perfil experimental mediante puntos y las funciones ajustadas, mediante curvas de línea continua. La figura ha sido realizada utilizando el trazador de curvas CALCOMP del centro de cálculo de la J.E.N.

En las tablas número 1 y 2 se comparan los valores del área de la banda carbonílica de la metil etil y metil ter-butil cetonas en disolución en tetracloruro de carbono, obtenidos por dos métodos diferentes de cálculo. En la primera columna de la tabla se dan los valores obtenidos utilizando el método de integración numérica incorporado en el comando AREA del programa Spect-580, procesado en el ordenador INTERDATA 6/16. El inter

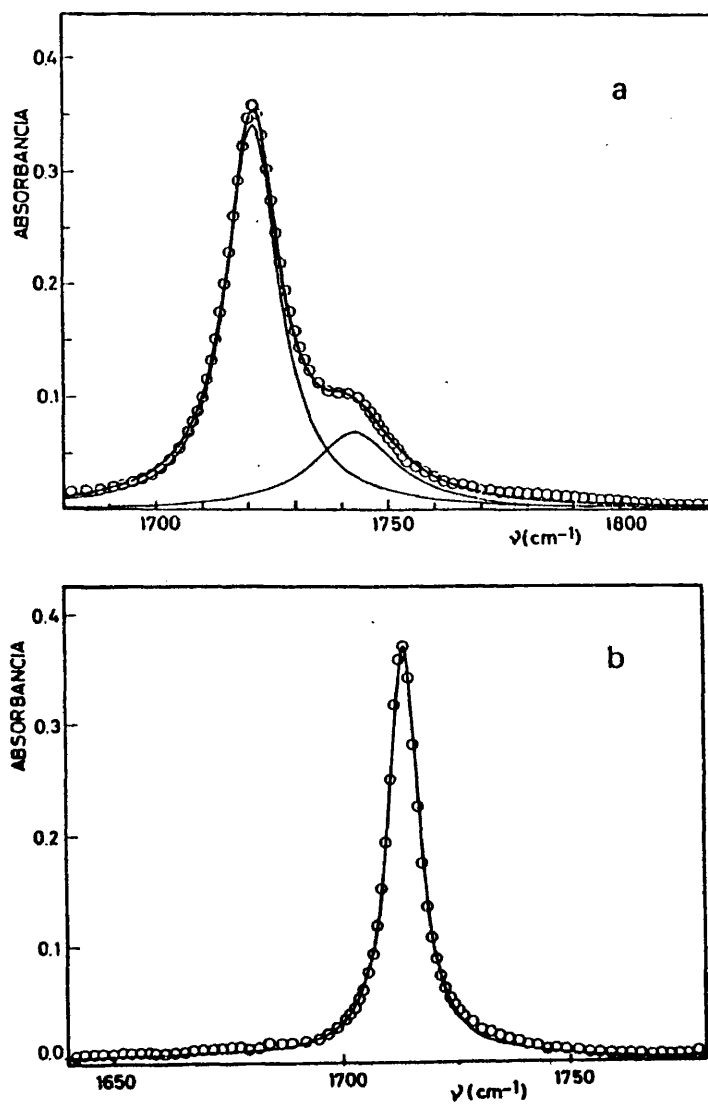


Fig. 5.- Ajuste de funciones producto Cauchy-Gauss al perfil experimental de la banda carbónica : a) dimetil cetona en ciclohexano; b) metil terbutil cetona en ciclohexano.

TABLA 1

Area de la banda $\nu_{C=O}$ de la metil etil cetona en Cl_4C .

$c \cdot 10^4$	$B' + 5\lambda(6/16)$	$B' (IRBAND)$
4.4	3.2	3.4
4.9	3.6	3.8
5.4	3.9	4.1
6.0	4.4	4.7
6.2	4.5	4.8
6.6	4.9	5.2
6.9	5.1	5.4
7.3	5.3	5.6
8.1	6.0	6.4
9.4	6.9	7.3
9.6	7.1	7.5
9.8	7.2	7.6
11.7	8.7	9.2
13.6	10.0	10.6

TABLA 2

Area de la banda $\nu_{C=O}$ de la metil t-butil cetona en Cl_4C .

$c \cdot 10^4$	$B' + 5\lambda(6/16)$	$B' (IRBAND)$
5.0	4.0	4.1
6.2	4.8	5.0
7.1	5.6	5.7
7.4	5.8	5.9
9.2	7.2	7.4
11.3	8.8	9.0
12.6	9.8	10.1
15.4	12.0	12.3
15.8	12.2	12.4
19.3	14.8	15.1
22.2	17.0	17.4

valo de integración en este caso es de 6 anchuras medias. A los valores así obtenidos se les suma el 5% para tener en cuenta la absorción en las alas fuera del intervalo de integración. En la segunda columna de la misma tabla se dan los valores obtenidos para la misma banda integrando entre $+\infty$ y $-\infty$ las dos funciones estadísticas que se ajustan al perfil experimental. Como puede observarse, la diferencia entre unos y otros valores no es constante de un compuesto a otro de la serie, siendo esta diferencia del 2% en la metil etil cetona y del 6% en la metil ter-butil cetona; esto es debido a que, como se ha indicado en la primera parte de esta Memoria, la corrección de alas depende de la forma de la banda. Por este motivo, se ha realizado la medida del área de la banda utilizando el segundo método, aunque resulta más laborioso que el primero.

En la figura número 6, se han representado los valores del área B' de la banda carbonílica de la metil sec-butil cetona y metil isopropil cetona en disolución en disulfuro de carbono, frente a la absorbancia en el máximo de dicha banda. Como puede observarse, se obtienen rectas que pasan por el origen. La linealidad de esta representación es una medida de la bondad de los datos obtenidos. Aunque, a título de ejemplo, solo se incluyen estos casos, esta representación se ha hecho para todos los compuestos estudiados, obteniéndose en todos los casos rectas como las aquí representadas.

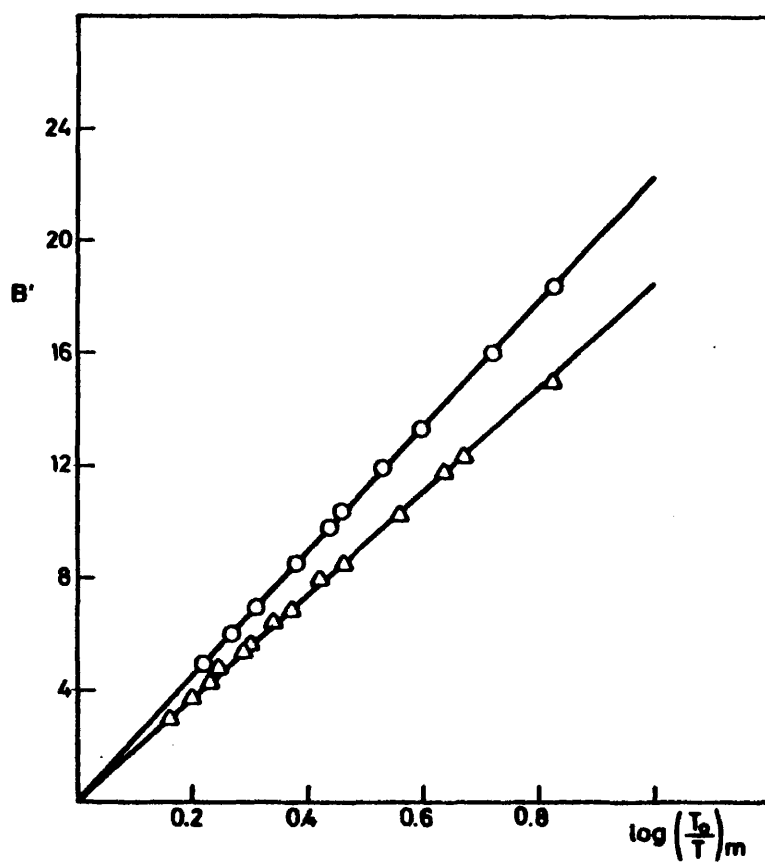


Fig. 6.- Area de la banda de tensión carbonílica, B' , frente a la absorbancia en el máximo de dicha banda; \circ : metil sbutil cetona; Δ : metil ipro pil cetona. Disolvente: CS_2 .

Disoluciones en ciclohexano.

En las tablas de números 3 a 12 se resumen los valores de los parámetros aparentes de la banda carbonílica de los compuestos de la serie de las metil alquil cetonas estudiados, en disolución en ciclohexano. Los parámetros medidos son: frecuencia en el máximo, ν_m , anchura media, $\Delta\nu_{1/2}$, coeficiente de absorción molar, ϵ_m , e intensidad integrada aparente, \underline{B} . En cada tabla se da también el valor de la absorbancia en el máximo para cada producto c.l.

En este disolvente, el perfil de la banda carbonílica de las cetonas estudiadas es asimétrico, e incluso en la metil isobutil cetona se observa un hombro bien diferenciado en la zona de baja frecuencia de la banda. En la metil ter-butil cetona, en cambio, la banda es prácticamente simétrica. Los valores de anchura media que se dan en las tablas son los que corresponden a la banda mayor de las dos en que se puede descomponer la banda experimental, excepto en la metil ter-butil cetona en la que, como ya se ha indicado, sólo se observa una banda. Los valores del resto de los parámetros aparentes son los de la envolvente de las bandas correspondientes.

Las unidades utilizadas se indican a pie de página en la tabla número 3 y son: frecuencia: cm^{-1} ; anchura media: cm^{-1} ; coeficiente de absorción molar: $\text{mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$; intensidad integrada: $\text{mol}^{-1} \text{ l cm}^{-2}$.

En la dimetil cetona el valor de la intensidad integrada aparente, \underline{B} , que se da en la tabla 3, es la suma de la de las dos bandas que aparecen en la zona de absorción carbonílica,

$\nu(C=O)$ y $\nu_a(C-C-C) + \delta(C=O)$, entre las que existe una resonancia de Fermi, como ya se ha indicado anteriormente en esta Memoria. En este disolvente, la relación entre las intensidades de la banda fundamental y la de combinación es de 3 a 1 y la separación entre los máximos de las bandas es de $21,9 \text{ cm}^{-1}$.

TABLA 3

Parámetros aparentes de la banda $\nu_{C=O}$ de la dimetil cetona *.

$c \cdot 10^4$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ν_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ϵ_m	B'	B
7.8	0.22	1721.0	22.6	282	6.21	7939
9.4	0.27	1721.0	22.0	287	7.47	7899
10.9	0.31	1721.1	22.9	284	8.73	7968
12.3	0.35	1721.1	22.3	284	9.69	7906
13.2	0.38	1721.1	23.6	288	10.71	8089
14.9	0.44	1721.1	22.7	295	12.01	8026
17.8	0.50	1721.0	24.0	281	14.01	7857
18.0	0.53	1721.0	23.5	294	14.59	8065
19.0	0.55	1721.0	22.9	289	15.09	7945
23.2	0.67	1721.0	23.6	289	18.44	7947
28.0	0.79	1721.0	24.2	282	22.00	7860

TABLA 4

Parámetros aparentes de la banda $\nu_{C=O}$ de la metil etil cetona.

$c \cdot 10^4$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ν_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ϵ_m	B'	B
5.8	0.20	1725.7	12.2	345	4.28	7417
6.4	0.22	1725.6	12.3	344	4.62	7250
7.0	0.25	1725.7	12.4	357	5.27	7486
7.8	0.27	1725.7	12.4	346	5.68	7282
8.1	0.29	1725.8	12.2	358	6.03	7419
8.5	0.30	1725.8	12.2	353	6.29	7387
9.9	0.35	1725.8	12.2	354	7.38	7429
10.0	0.34	1725.6	12.3	340	7.18	7170
12.0	0.42	1725.8	12.1	350	8.82	7344
12.2	0.41	1725.7	12.5	336	8.81	7204
12.7	0.43	1725.6	12.5	338	9.13	7150
14.8	0.50	1725.6	12.4	338	10.61	7179
15.6	0.52	1725.6	12.5	333	11.26	7223
17.6	0.59	1725.6	12.5	335	12.64	7203
18.8	0.63	1725.6	12.5	335	13.56	7221
21.2	0.71	1725.6	12.4	335	15.23	7180

* Las unidades utilizadas en esta tabla y siguientes son: c (mol l⁻¹ cm), ν_{max} (cm⁻¹), $\Delta\nu_{1/2}$ (cm⁻¹), ϵ_m (mol⁻¹ l cm⁻¹), B (mol⁻¹ l cm⁻²).

TABLA 5

Parámetros aparentes de la banda $\nu_{C=O}$ de la metil npropil cetona.

$c \cdot 10^4$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ν_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ϵ_m	B'	B
5.1	0.20	1724.7	10.2	392	3.59	7090
5.0	0.21	1724.3	10.0	420	3.52	6986
6.1	0.25	1724.3	9.8	410	4.30	6988
7.4	0.29	1724.3	9.7	392	5.06	6814
7.4	0.30	1724.3	9.5	405	5.17	6973
8.9	0.36	1724.2	9.8	404	6.19	6968
8.95	0.37	1724.1	9.8	413	6.22	6949
10.85	0.44	1724.5	8.7	406	7.41	6826
10.6	0.44	1724.7	8.8	415	7.31	6913
13.1	0.525	1724.5	8.8	401	8.96	6831
12.9	0.53	1724.3	9.7	411	9.07	7019
13.0	0.54	1724.4	9.2	415	9.06	6963
15.6	0.64	1724.7	8.8	410	10.86	6956
15.9	0.65	1724.7	8.0	409	11.13	7008
19.2	0.77	1724.5	8.8	401	13.12	6831

TABLA 6

Parámetros aparentes de la banda $\nu_{C=O}$ de la metil ipropil cetona.

$c \cdot 10^4$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ν_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ϵ_m	B'	B
4.9	0.20	1721.9	8.9	408	3.44	6909
6.0	0.24	1721.9	8.9	400	4.18	6982
6.95	0.28	1721.9	8.9	403	4.89	7034
7.4	0.29	1721.9	8.9	392	5.16	6992
7.7	0.30	1721.9	8.9	390	5.27	6897
8.4	0.33	1721.9	9.0	393	5.75	6869
11.3	0.45	1721.8	8.9	398	7.73	6849
11.8	0.47	1721.8	8.8	398	8.17	6898
14.8	0.59	1721.8	9.0	399	10.34	7007
21.3	0.87	1721.7	8.9	399	14.86	6984

TABLA 7

Parámetros aparentes de la banda $\nu_{C=O}$ de la metil nbutil cetona.

$c \cdot 10^4$	$\log\left(\frac{T_o}{T_m}\right)$	ν_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ϵ_m	B'	B
7.1	0.24	1724.7	9.7	338	4.90	6901
7.3	0.28	1724.6	9.4	384	5.05	6923
8.6	0.33	1724.7	9.6	384	5.82	6739
8.9	0.34	1724.6	9.7	382	6.13	6873
8.9	0.34	1724.6	9.5	382	6.06	6829
10.8	0.41	1724.5	9.7	383	7.42	6881
10.8	0.41	1724.6	9.6	380	7.45	6879
13.1	0.49	1724.7	9.4	374	8.86	6765
13.9	0.53	1724.7	9.3	381	9.47	6808
17.0	0.64	1724.8	8.9	376	11.71	6836
19.8	0.74	1724.7	9.4	374	13.59	6880
20.6	0.77	1724.8	9.0	374	13.91	6767

TABLA 8

Parámetros aparentes de la banda $\nu_{C=O}$ de la metil ibutil cetona.

$c \cdot 10^4$	$\log\left(\frac{T_o}{T_m}\right)$	ν_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ϵ_m	B'	B
3.8	0.15	1723.8	7.9	394	2.58	6853
5.0	0.20	1723.8	7.8	400	3.34	6689
5.6	0.22	1723.8	7.8	393	3.75	6762
6.0	0.24	1723.8	7.7	400	4.01	6649
6.2	0.25	1723.9	7.8	403	4.15	6666
6.5	0.26	1723.8	7.8	400	4.36	6741
7.0	0.28	1723.8	7.9	400	4.73	6780
7.6	0.30	1723.9	7.9	395	5.15	6770
9.6	0.38	1723.9	7.7	396	6.39	6664
9.9	0.39	1723.8	7.9	394	6.68	6742
11.9	0.47	1723.8	7.9	395	7.94	6631
11.9	0.46	1723.9	7.7	387	7.89	6646
11.9	0.48	1723.9	7.8	403	8.13	6790
12.5	0.50	1723.9	7.7	400	8.45	6768
14.5	0.58	1723.9	7.6	400	9.83	6796
16.2	0.64	1723.8	7.9	395	10.92	6750

TABLA 9

Parámetros aparentes de la banda $\nu_{C=O}$ de la metil secbutil cetona.

$c \cdot 10^4$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ν_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ϵ_m	B'	B
7.3	0.25	1720.3	10.9	342	5.23	7132
7.8	0.27	1720.8	10.7	346	5.42	6994
8.9	0.31	1720.3	10.8	348	6.28	7061
9.3	0.33	1720.9	10.9	365	6.66	7164
10.7	0.37	1720.3	10.8	346	7.53	7012
13.2	0.48	1720.2	10.2	364	9.47	7166
14.1	0.48	1720.9	10.7	364	9.68	6866
16.3	0.57	1720.5	10.6	350	11.60	7103
19.9	0.69	1720.4	10.8	347	14.08	7061
24.1	0.82	1720.5	10.6	340	16.86	6994

TABLA 10

Parámetros aparentes de la banda $\nu_{C=O}$ de la metil terbutil cetona.

$c \cdot 10^4$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ν_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ϵ_m	B'	B
4.1	0.22	1713.4	8.2	533	2.83	6387
5.8	0.31	1713.3	8.2	533	3.97	6897
6.9	0.37	1713.8	8.1	535	4.72	6820
7.0	0.37	1713.4	8.3	524	4.79	6817
7.9	0.42	1713.8	8.0	537	5.31	6743
9.2	0.48	1713.3	8.2	527	6.23	6801
9.8	0.51	1713.8	8.1	525	6.52	6683
11.0	0.57	1713.4	8.2	522	7.45	6749
11.4	0.60	1713.7	8.1	530	7.66	6717
13.5	0.69	1713.4	8.3	511	9.05	6691
14.1	0.73	1713.9	8.0	525	9.30	6616

TABLA 11

Parámetros aparentes de la banda $\nu_{C=O}$ de la metil pentil cetona.

$c \cdot 10^4$	$\log \left(\frac{T_0}{T} \right)_a$	ν_{max}	$\Delta \nu_{1/2}$	ϵ_m	B'	B
5.1	0.21	1724.9	8.4	412	3.56	7055
6.0	0.25	1725.3	8.5	417	4.30	7210
6.1	0.25	1724.9	8.2	410	4.27	6991
6.6	0.28	1724.9	8.3	424	4.66	7114
6.8	0.27	1725.4	8.6	397	4.90	7177
7.9	0.33	1724.9	8.3	418	5.60	7075
9.5	0.39	1725.3	8.5	411	6.71	7050
9.6	0.40	1724.8	8.3	417	6.84	7107
10.4	0.43	1725.4	8.5	413	7.31	7006
11.8	0.49	1724.9	7.9	415	8.50	7229
11.9	0.48	1725.4	8.1	403	8.35	7026
13.6	0.53	1725.3	8.6	390	9.52	7027
14.2	0.58	1724.8	8.2	408	10.07	7033
14.5	0.59	1725.3	8.5	407	10.31	7098
16.9	0.67	1725.5	8.0	396	11.77	6948

TABLA 12

Parámetros aparentes de la banda $\nu_{C=O}$ de la metil ipentil cetona.

$c \cdot 10^4$	$\log \left(\frac{T_0}{T} \right)_m$	ν_{max}	$\Delta \nu_{1/2}$	ϵ_m	B'	B
6.7	0.27	1725.1	8.2	403	4.71	7075
8.1	0.33	1725.1	8.3	407	5.53	6798
9.3	0.39	1725.1	8.3	398	6.60	6717
10.6	0.43	1725.1	8.2	406	7.33	6918
12.9	0.53	1725.1	8.1	411	8.96	6927
15.6	0.63	1725.1	8.3	404	10.75	6914
15.6	0.63	1725.1	8.3	404	10.73	6864
19.0	0.77	1725.2	8.2	405	13.10	6897
23.0	0.91	1725.1	8.2	396	15.71	6842

Disoluciones en tetracloruro de carbono.

En las tablas números 13 a 22 se muestran los resultados obtenidos en la medida de los parámetros aparentes de la banda carbonílica en esta serie de metil alquil cetonas en disolución en tetracloruro de carbono.

En este disolvente, igual que en ciclohexano, la banda carbonílica puede descomponerse en dos bandas simétricas de diferente altura y anchura media, las cuales pueden asignarse a los diferentes isómeros rotacionales estables a temperatura ambiente en estas cetonas. En la metil ter-butil cetona sólo se observa una banda prácticamente simétrica.

Los valores de la anchura media que se dan en las tablas corresponden a la banda mayor de las dos de que se compone la banda carbonílica, los valores del resto de los parámetros aparentes: absorbancia en el máximo, $\log (T_o/T_m)$, frecuencia en el máximo, ν_m , coeficiente de absorción, ϵ_m , e intensidad integrada, B , corresponden a la envolvente de la banda carbonílica.

En las tablas se indica también el valor de la absorbancia en el máximo y del producto $\epsilon \cdot l$ a los que se ha medido cada parámetro.

Al igual que en ciclohexano, en este disolvente se observan dos bandas en la zona de absorción carbonílica en la dimetil cetona, con una separación entre sus máximos de $25,3 \text{ cm}^{-1}$ y una relación entre sus intensidades de 4,5; la intensidad integrada B que se recoge en la tabla número 13 corresponde a la suma de estas dos bandas, entre las que existe una resonancia de

Fermi.

En las disoluciones de acetona en tetracloruro de carbono, se han observado desviaciones de la ley de Lambert-Beer, que se han estudiado detenidamente tratando de comprobar la posible existencia de interacciones específicas soluto disolvente al igual que describen Whetsel y Kagarise(49) entre tetracloruro de carbono y ciclohexanona. Sin embargo no se observa ninguna tendencia determinada en el comportamiento de la absorbancia al aumentar la concentración. Si existiesen asociaciones soluto-disolvente, estarían favorecidas a concentraciones altas de soluto y la absorbancia debería disminuir en estos casos. En las disoluciones de acetona en tetracloruro de carbono se observan desviaciones del comportamiento ideal, representado por la ley de Lambert-Beer, para todos los valores de concentración y por tanto no es posible atribuir las a la existencia de asociaciones soluto-disolvente. Puesto que tanto la acetona como el tetracloruro de carbono son compuestos sumamente volátiles, la concentración exacta de cada disolución es difícil de conocer y es posible que las desviaciones observadas sean debidas a este hecho. No obstante, en este trabajo se han utilizado disolventes, tales como el disulfuro de carbono, con mayor presión de vapor a temperatura ambiente, y sin embargo, las disoluciones de acetona en disulfuro de carbono, cumplen la ley de Lambert-Beer Aunque no puede decirse cual es la causa del comportamiento anómalo de las disoluciones de acetona en tetracloruro de carbono existen trabajos (55) que muestran desviaciones del comportamiento ideal en el sistema acetona+tetracloruro de carbono. Los valores del producto $c \cdot l$ e intensidad que

se dan en la tabla número 13 corresponden a las disoluciones que mejor cumplen la ley de Lambert-Beer entre todas las que se han medido.

Las unidades utilizadas para cada parámetro son las que se indican a pie de página en la tabla número 13.

TABLA 13

Parámetros aparentes de la banda $\nu_{C=O}$ de la dimetil cetona*.

$c \cdot 10^4$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ν_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ϵ_m	B'	B
3.7	0.16	1717.5	11.0	430	3.46	9306
7.4	0.33	1717.4	10.6	446	6.53	8817
9.3	0.41	1717.4	10.9	440	8.07	8679
9.0	0.40	1717.3	10.5	442	7.80	8629
9.5	0.42	1717.4	10.9	451	8.51	9135
10.3	0.46	1717.4	10.8	444	9.39	9066
10.4	0.46	1717.5	10.6	442	9.07	8708
12.6	0.55	1717.3	10.9	435	11.21	8868
13.2	0.60	1717.4	10.9	455	12.03	9114
15.9	0.62	1717.4	10.9	444	12.40	8889
18.6	0.82	1717.4	10.8	441	16.40	8816

TABLA 14

Parámetros aparentes de la banda $\nu_{C=O}$ de metil etil cetona.

$c \cdot 10^4$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ν_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ϵ_m	B'	B
5.0	0.19	1720.8	12.9	373	4.13	8110
6.2	0.23	1720.9	12.8	370	5.01	8057
7.1	0.27	1720.9	12.8	377	5.77	8055
7.4	0.28	1720.8	12.6	376	5.98	8032
9.2	0.35	1720.9	12.8	378	7.41	8006
11.3	0.42	1721.0	12.8	371	9.07	8020
12.6	0.47	1720.9	12.8	371	10.08	7972
15.4	0.57	1720.9	12.9	369	12.31	7972
15.8	0.57	1720.9	12.8	361	12.45	7877
19.3	0.70	1720.9	12.7	363	15.13	7858
22.2	0.80	1721.0	12.7	360	15.38	7817

* Las unidades utilizadas en esta tabla y las siguientes de este apartado son:
 c (mol l⁻¹ cm); ν_{max} (cm⁻¹); $\Delta\nu_{1/2}$ (cm⁻¹); ϵ_m (mol⁻¹ l cm⁻¹); B (mol⁻¹ l cm⁻²).

TABLA 15

Parámetros aparentes de la banda $\nu_{C=O}$ de la metil npropil cetona.

$c.l \times 10^4$	$\log\left(\frac{T_o}{T}\right)_m$	ν_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ϵ_m	B'	B
4.4	0.19	1720.0	10.2	427	3.45	7751
5.4	0.23	1719.8	10.1	423	4.16	7657
6.2	0.26	1719.9	10.2	415	4.89	7805
6.5	0.27	1719.9	10.1	411	5.00	7612
7.7	0.33	1719.9	10.0	424	6.04	7771
9.5	0.40	1720.0	9.9	421	7.36	7753
10.5	0.45	1720.6	8.6	407	8.17	7754
10.9	0.46	1719.9	10.2	420	8.49	7762
11.4	0.48	1720.0	10.0	418	8.84	7696
12.9	0.54	1719.2	9.4	419	10.04	7781
14.8	0.61	1720.6	8.6	410	11.46	7710
15.6	0.64	1720.4	9.1	410	11.91	7634
16.5	0.75	1720.5	8.9	408	14.20	7720
22.4	0.90	1720.5	8.6	401	17.26	7687

TABLA 16

Parámetros aparentes de la banda $\nu_{C=O}$ de la metil ipropil cetona.

$c.l \times 10^4$	$\log\left(\frac{T_o}{T}\right)_m$	ν_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ϵ_m	B'	B
4.7	0.20	1717.7	9.7	420	3.77	7909
4.8	0.21	1717.7	9.8	432	3.96	8130
5.9	0.25	1717.8	9.9	421	4.77	8022
6.9	0.28	1717.6	10.0	406	5.30	7678
7.1	0.30	1717.8	9.6	418	5.61	7811
8.9	0.37	1717.8	10.0	412	7.02	7804
10.3	0.44	1717.7	9.8	425	8.39	8096
10.8	0.44	1717.7	9.9	405	8.34	7676
14.5	0.61	1717.8	9.8	419	11.55	7932
15.2	0.64	1717.8	9.9	419	12.04	7877
14.8	0.62	1717.8	9.9	417	11.75	7893
17.1	0.72	1717.8	9.8	420	13.55	7904
17.9	0.75	1717.8	9.9	417	14.17	7877

TABLA 17

Parámetros aparentes de la banda $\nu_{C=O}$ de la metil nbutil cetona.

$c \cdot 10^4$	$\log\left(\frac{I_0}{I}\right)_n$	ν_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	c_m	B'	B
5.4	0.22	1720.0	10.5	407	4.18	7798
6.6	0.27	1720.1	10.5	409	5.10	7790
7.5	0.30	1720.2	10.5	400	5.92	7845
8.2	0.32	1720.1	10.5	390	6.33	7721
8.2	0.33	1720.1	10.5	402	6.49	7876
10.1	0.41	1720.5	10.0	406	7.87	7825
10.9	0.43	1720.5	9.7	394	8.53	7796
12.1	0.48	1720.5	9.6	397	9.45	7776
13.4	0.53	1720.4	9.7	396	10.35	7748
14.1	0.56	1720.6	9.2	397	10.91	7757
16.1	0.64	1720.5	9.7	398	12.67	7847
17.2	0.68	1720.5	9.6	395	13.51	7847
19.8	0.77	1720.7	9.6	389	15.42	7775
20.8	0.81	1720.5	9.6	389	15.87	7625

TABLA 18

Parámetros aparentes de la banda $\nu_{C=O}$ de la metil ibutil cetona.

$c \cdot 10^4$	$\log\left(\frac{I_0}{I}\right)_n$	ν_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	c_m	B'	B
4.8	0.13	1720.0	9.3	354	3.67	7606
5.1	0.19	1720.0	9.5	373	3.37	7629
5.6	0.20	1720.0	9.4	357	4.19	7539
5.8	0.21	1720.0	9.2	362	4.41	7561
6.2	0.22	1720.0	9.4	355	4.71	7600
7.5	0.27	1720.0	9.4	360	5.62	7499
9.8	0.35	1720.2	9.2	357	7.49	7641
10.2	0.37	1720.1	8.9	363	7.76	7582
11.5	0.41	1720.2	9.1	363	8.56	7579
12.5	0.45	1720.1	9.1	360	9.46	7575
14.4	0.52	1720.0	9.1	361	10.97	7620
19.5	0.69	1720.1	9.2	354	14.65	7530
23.5	0.83	1720.1	9.1	353	17.67	7513

TABLA 19

Parámetros aparentes de la banda $\nu_{C=O}$ de la metil secbutil cetona.

c.l	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ν_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ϵ_m	B'	B
6.7	0.23	1715.7	12.7	343	5.20	7806
9.4	0.32	1715.8	12.8	340	7.31	7805
9.8	0.34	1715.8	12.8	346	7.57	7704
10.0	0.34	1715.8	12.7	340	7.72	7750
12.0	0.41	1715.8	12.7	342	9.32	7745
14.1	0.49	1715.9	12.5	348	11.07	7829
15.1	0.51	1715.6	12.9	338	11.61	7690
17.5	0.60	1715.8	12.7	347	13.56	7853
18.4	0.63	1715.7	12.9	342	14.35	7783
19.9	0.68	1715.8	12.6	342	15.45	7769
20.9	0.71	1715.8	12.7	340	15.98	7656
21.2	0.72	1715.6	13.1	340	16.43	7735
22.3	0.75	1715.6	13.1	336	17.13	7687

TABLA 20

Parámetros aparentes de la banda $\nu_{C=O}$ de la metil terbutil cetona.

c.l	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ν_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ϵ_m	B'	B
5.0	0.29	1709.1	8.3	594	3.87	7816
6.0	0.36	1709.2	8.4	594	4.72	7801
6.7	0.40	1709.1	8.4	596	5.23	7805
7.0	0.42	1709.0	8.3	598	5.48	7879
7.3	0.43	1709.1	8.4	591	5.64	7723
8.2	0.49	1709.0	8.3	598	6.40	7820
9.4	0.56	1709.1	8.3	594	7.36	7610
9.7	0.58	1709.1	8.4	599	7.58	7857
9.9	0.59	1709.0	8.4	592	7.67	7754
13.6	0.80	1709.1	8.4	592	10.62	7825

TABLA 21

Parámetros aparentes de la banda $\nu_{C=O}$ de la metil npentil cetona.

$c.l \times 10^4$	$\log\left(\frac{T_o}{T}\right)_m$	ν_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ϵ_m	B'	B
4.0	0.17	1720.4	9.8	425	3.26	8162
4.5	0.19	1720.3	9.7	422	3.64	8025
4.9	0.20	1720.4	9.8	408	3.99	8191
5.0	0.21	1720.5	9.8	400	4.10	8150
5.5	0.23	1720.3	9.8	418	4.46	8057
6.1	0.26	1720.4	9.5	426	4.97	8087
6.7	0.28	1720.4	9.7	418	5.40	8066
7.4	0.31	1720.4	9.7	420	6.02	8104
9.2	0.38	1720.4	9.8	413	7.42	8111
10.8	0.45	1720.4	9.9	417	8.86	8172
11.2	0.46	1720.4	9.6	411	8.95	7991
11.6	0.47	1720.5	9.2	405	9.54	8190
12.9	0.53	1720.4	9.7	411	10.40	8080
14.2	0.57	1720.5	9.1	401	11.61	8162
17.2	0.69	1720.5	9.0	401	13.88	8075

TABLA 22

Parámetros aparentes de la banda $\nu_{C=O}$ de la metil ipentil cetona.

$c.l \times 10^4$	$\log\left(\frac{T_o}{T}\right)_m$	ν_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ϵ_m	B'	B
4.0	0.16	1720.9	9.5	400	3.13	7737
4.9	0.20	1720.8	9.2	408	3.87	7825
6.0	0.24	1720.7	9.5	400	4.67	7810
7.7	0.31	1720.8	9.1	403	6.08	7896
9.4	0.37	1720.8	9.5	394	7.31	7776
10.8	0.43	1720.8	9.2	398	8.50	7856
11.0	0.43	1720.8	9.2	391	8.57	7811
11.4	0.45	1720.7	9.2	395	8.86	7801
13.5	0.52	1720.8	9.5	391	10.32	7779
15.8	0.62	1720.8	9.3	392	12.40	7821
19.4	0.76	1720.8	9.2	392	15.07	7788
23.4	0.91	1720.8	9.2	389	17.96	7678

Disoluciones en disulfuro de carbono

En las tablas número 23 a 32 se dan los valores de los parámetros aparentes de la banda carbonílica de las metil alquil cetonas estudiadas, en disolución de disulfuro de carbono.

En este disolvente, la banda carbonílica de todos los compuestos estudiados, excepto de la metil ter-butil cetona, puede descomponerse en dos bandas simétricas. En las tablas se da el valor de la anchura media de la componente mayor de estas dos. Los valores del resto de los parámetros aparentes, ν_{\max} , $\log(T_0/T)_{\text{m}}$, ϵ_{m} , B' , B , corresponden a la envolvente que reproduce el perfil experimental de la banda carbonílica. En las tablas se indica también el valor del producto $\underline{c.l}$ y de la absorbancia en el máximo correspondiente en cada caso.

Como en los disolventes anteriores, el valor de la intensidad de la dimetil cetona corresponde a la suma de las dos bandas, que se observan en el espectro en la zona en que se produce la absorción carbonílica, y que en este caso aparecen separadas 27 cm^{-1} . La relación entre las intensidades de estas dos bandas en este disolvente es la misma que en tetracloruro de carbono: 4,5.

Las unidades utilizadas están indicadas a pie de página en la tabla 23 y son, como en los casos anteriores: $\underline{c.l}$: $\text{mol l}^{-1} \text{ cm}$; ν_{\max} : cm^{-1} ; $\Delta\nu_{1/2}$: cm^{-1} ; ϵ_{m} : $\text{mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$; B : $\text{mol}^{-1} \text{ l cm}^{-2}$.

TABLA 23

Parámetros aparentes de la banda $\nu_{C=O}$ de la dimetil cetona.*

$c \cdot 10^4$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ν_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ϵ_m	B'	B
5.4	0.21	1742.0	11.4	389	4.68	8597
6.7	0.26	1742.0	11.6	388	5.69	8552
8.7	0.35	1742.0	11.3	402	7.53	8679
9.0	0.36	1742.0	11.2	400	7.52	8346
10.6	0.42	1742.0	11.5	396	9.12	8612
12.0	0.46	1742.0	11.5	383	10.04	8333
12.2	0.49	1742.0	11.4	402	10.39	8521
12.7	0.49	1742.0	11.6	386	10.49	8271
14.7	0.56	1742.0	11.2	381	12.23	8317
16.9	0.64	1742.0	11.7	379	14.10	8322
20.9	0.78	1742.0	11.6	373	16.97	8125

TABLA 24

Parámetros aparentes de la banda $\nu_{C=O}$ de la metil etil cetona.

$c \cdot 10^4$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ν_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ϵ_m	B'	B
5.9	0.22	1719.3	12.3	373	4.47	7568
7.2	0.26	1719.5	12.5	361	5.48	7598
8.5	0.30	1719.5	12.6	361	6.36	7658
8.6	0.31	1719.5	12.6	360	6.47	7510
10.5	0.38	1719.4	12.7	362	8.04	7648
12.1	0.44	1719.4	12.6	364	9.27	7657
12.4	0.44	1719.4	12.6	355	9.21	7444
14.7	0.53	1719.5	12.6	361	11.09	7531
17.0	0.60	1719.6	12.6	353	12.85	7575
17.4	0.60	1719.5	12.8	345	12.94	7436

* Las unidades utilizadas en esta tabla y las siguientes de este apartado son:
 c (mol l⁻¹ cm); ν_{max} (cm⁻¹); $\Delta\nu_{1/2}$ (cm⁻¹); ϵ_m (mol⁻¹ l cm⁻¹); B (mol⁻¹ l cm⁻²).

TABLA 25

Parámetros aparentes de la banda $\nu_{C=O}$ de la metil npropil cetona.

$c \cdot 10^4$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ν_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ϵ_m	B'	B
4.3	0.19	1718.3	9.9	442	3.30	7637
6.1	0.26	1718.4	9.9	426	4.64	7587
7.5	0.32	1718.3	10.0	427	5.68	7610
8.6	0.37	1718.5	9.7	430	6.54	7603
10.1	0.43	1718.4	9.6	426	7.57	7519
12.3	0.52	1718.9	8.9	423	9.21	7492
12.8	0.54	1718.7	9.2	422	9.69	7561
14.2	0.59	1719.1	8.2	415	10.68	7546
15.6	0.65	1718.8	8.8	417	11.80	7540
16.7	0.69	1718.9	8.3	413	12.53	7515
18.0	0.75	1719.0	8.2	417	13.64	7570

TABLA 26

Parámetros aparentes de la banda $\nu_{C=O}$ de la metil ipropil cetona.

$c \cdot 10^4$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ν_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ϵ_m	B'	B
3.8	0.16	1716.1	9.6	421	3.02	7980
4.6	0.20	1716.0	9.7	435	3.70	8014
5.3	0.23	1716.0	9.6	434	4.29	8051
5.6	0.25	1716.1	9.5	446	4.39	7878
6.8	0.29	1716.0	9.6	426	5.32	7811
7.2	0.30	1716.0	9.6	417	5.56	7767
7.8	0.34	1716.1	9.4	436	6.18	7878
8.7	0.37	1716.1	9.8	425	6.80	7787
10.1	0.42	1716.2	9.5	416	7.92	7875
10.9	0.46	1716.2	9.4	422	8.46	7793
13.3	0.56	1716.1	9.6	421	10.23	7715
15.3	0.64	1716.1	9.7	418	11.70	7664
15.9	0.67	1716.1	9.7	421	12.32	7750
19.4	0.82	1716.1	9.5	423	15.02	7738
22.3	0.94	1716.1	9.7	422	17.30	7740

TABLA 27

Parámetros aparentes de la banda $\nu_{C=O}$ de la metil nbutil cetona.

$c \cdot 10^4$	$\log\left(\frac{T_0}{T_m}\right)$	ν_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ϵ_m	B'	B
5.3	0.22	1718.5	10.1	415	4.02	7556
6.7	0.27	1718.9	9.5	403	5.03	7516
7.5	0.31	1718.8	9.6	413	5.62	7502
8.2	0.33	1718.9	9.1	402	6.14	7510
9.4	0.38	1718.9	9.2	404	7.06	7499
12.0	0.49	1718.9	9.2	408	9.06	7532
14.7	0.59	1719.1	8.7	401	11.04	7520
15.0	0.61	1719.1	8.7	407	11.36	7566
16.9	0.68	1719.0	8.8	402	12.82	7583
18.5	0.73	1719.0	8.9	399	13.78	7514
21.1	0.84	1719.1	8.7	398	15.91	7532

TABLA 28

Parámetros aparentes de la banda $\nu_{C=O}$ de la metil ibutil cetona.

$c \cdot 10^4$	$\log\left(\frac{T_0}{T_m}\right)$	ν_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ϵ_m	B'	B
3.8	0.15	1718.5	8.7	395	2.83	7441
4.7	0.18	1718.5	8.8	383	3.57	7685
5.4	0.21	1718.5	8.9	389	4.01	7491
5.6	0.21	1718.6	8.9	375	4.18	7536
9.8	0.36	1718.7	8.7	367	7.19	7367
10.4	0.40	1718.5	8.6	385	7.85	7545
11.2	0.41	1718.6	8.9	366	8.25	7345
11.6	0.43	1718.7	8.7	371	8.62	7420
12.7	0.48	1718.6	8.6	378	9.47	7458
13.1	0.49	1718.7	8.6	374	9.60	7323
14.6	0.55	1718.6	8.5	377	10.90	7451
15.2	0.57	1718.7	8.5	375	11.33	7480
16.0	0.59	1718.7	8.7	369	11.70	7313
18.4	0.68	1718.7	8.6	370	13.47	7310
19.1	0.70	1718.6	8.6	366	14.02	7343

TABLA 29

Parámetros aparentes de la banda $\nu_{C=O}$ de la metil secbutil cetona.

$c \cdot 10^4$	$\log\left(\frac{T}{T_0}\right)_m$	ν_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ϵ_m	B'	B
6.4	0.22	1714.8	10.8	344	4.98	7718
7.9	0.27	1714.8	11.4	342	6.03	7655
11.0	0.38	1714.8	11.2	345	8.51	7745
12.6	0.44	1714.7	11.7	349	9.75	7738
13.4	0.46	1714.8	11.5	343	10.35	7719
15.4	0.53	1714.8	11.6	344	11.88	7717
17.3	0.59	1714.8	11.4	341	13.29	7678
21.1	0.72	1714.8	11.4	341	16.06	7598
24.3	0.83	1714.8	11.4	342	18.40	7562

TABLA 30

Parámetros aparentes de la banda $\nu_{C=O}$ de la metil terbutil cetona.

$c \cdot 10^4$	$\log\left(\frac{T}{T_0}\right)_m$	ν_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ϵ_m	B'	B
3.0	0.19	1707.7	7.7	621	2.30	7558
3.7	0.23	1707.8	7.8	613	2.81	7554
4.3	0.26	1707.8	7.9	611	3.25	7590
7.0	0.43	1707.8	7.8	617	5.32	7574
7.9	0.49	1707.8	7.8	624	6.01	7645
8.6	0.53	1707.9	7.8	613	6.42	7478
9.6	0.59	1707.9	7.8	615	7.28	7582
9.9	0.60	1707.8	7.8	611	7.42	7503
11.1	0.68	1707.9	7.9	612	8.39	7586
11.3	0.68	1707.8	7.9	605	8.46	7475
13.8	0.82	1707.8	7.9	595	10.24	7411

TABLA 31

Parámetros aparentes de la banda $\nu_{C=O}$ de la metil npentil cetona.

$c \cdot 10^4$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ν_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	c_m	B'	B
5.7	0.24	1719.1	8.9	421	4.46	7772
7.0	0.30	1719.1	9.1	429	5.62	8017
8.1	0.34	1719.1	9.0	420	6.23	7716
9.9	0.42	1719.1	8.9	424	7.75	7825
12.1	0.51	1719.1	9.1	421	9.54	7890
15.9	0.58	1719.2	8.8	417	10.85	7791
15.2	0.65	1719.2	8.8	414	11.73	7734
18.6	0.78	1719.1	9.1	419	14.62	7864
21.4	0.87	1719.2	8.6	407	16.63	7768

TABLA 32

Parámetros aparentes de la banda $\nu_{C=O}$ de la metil ipentil cetona.

$c \cdot 10^4$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ν_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	c_m	B'	B
7.6	0.31	1719.5	8.5	408	5.75	7591
9.9	0.40	1719.5	8.6	404	7.49	7564
12.1	0.49	1719.5	8.6	405	9.29	7687
15.1	0.55	1719.4	8.6	405	9.96	7576
15.9	0.56	1719.5	8.6	403	10.39	7465
16.1	0.66	1719.5	8.7	410	12.56	7700
18.5	0.74	1719.5	8.7	400	13.92	7528
19.1	0.77	1719.5	8.6	403	14.49	7565

Disoluciones en acetonitrilo

En las tablas 33 a 42 se dan los valores obtenidos en la medida de los parámetros característicos aparentes de la banda carbonílica de las metil alquil cetonas estudiadas en disolución de acetonitrilo.

En este disolvente, como en los anteriores, la banda carbonílica de los compuestos estudiados, excepto de la metil ter-butil cetona, puede descomponerse en dos bandas simétricas. La anchura media que se da en las tablas corresponde a la banda más intensa de las dos. Los valores del resto de los parámetros aparentes: ν_{\max} , $\log (T_0/T)_m$, ϵ_m , y E corresponden a la envolvente de la banda carbonílica. En cada tabla están indicados, además, los valores del producto $c.l$ y de la absorbancia de la banda correspondiente a cada caso.

Los valores de la intensidad de la banda carbonílica de la dimetil cetona, que se dan en la tabla número 33, son los de la suma de la banda correspondiente a la vibración fundamental de tensión del grupo carbonílico y la banda de combinación $\nu_a(C-C-C) + \delta(C=O)$, entre las que existe una resonancia de Fermi, como ya se ha indicado anteriormente en esta Memoria. En este disolvente la separación entre las dos bandas es mayor que en los anteriores $37,2 \text{ cm}^{-1}$ por lo que la relación entre las intensidades de la banda fundamental y la de combinación es también mayor: 11,4.

Se han encontrado algunos problemas experimentales en el manejo de este disolvente, ya que cuando el acetonitrilo permanece algún tiempo en contacto con la atmósfera, aparece en la

zona de $1700-1600\text{ cm}^{-1}$ del espectro infrarrojo una banda que corresponde al agua atmosférica absorbida por el disolvente. Esta banda ha sido difícil de eliminar a pesar de que en todas las medidas se ha restado la absorción correspondiente al disolvente de la disolución medida. Los procedimientos convencionales de secado tampoco han sido eficaces para eliminar esta banda. A causa de estas dificultades, y a pesar de que todas las disoluciones utilizadas para la medida de los parámetros característicos de la banda $\nu(\text{C=O})$ cumplen la ley de Lambert-Beer, los datos experimentales obtenidos pueden venir afectados de un error experimental mayor que en los disolventes anteriores, ya que puede existir absorción por parte del agua contenida en el disolvente, en una magnitud pequeña para ser observada en el espectro, pero de forma tal que afecte a los valores medidos de los parámetros de la banda.

TABLA 33

Parámetros aparentes de la banda $\nu_{C=O}$ de la dimetil cetona.*

$c \cdot 10^4$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ν_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ϵ_m	B'	B
4.6	0.24	1712.7	10.2	531	4.27	9539
5.6	0.30	1712.7	10.1	535	5.18	9261
6.7	0.35	1712.9	10.3	523	5.81	8685
7.8	0.40	1712.8	10.5	507	6.99	8991
8.2	0.42	1712.9	10.1	513	7.23	8836
9.1	0.50	1712.7	10.2	552	8.24	8939
9.3	0.48	1712.9	10.2	517	8.29	9066
11.3	0.58	1712.8	10.2	510	10.10	8912
13.6	0.69	1712.8	10.2	510	12.05	8890
16.1	0.84	1712.7	10.0	523	14.23	8834

TABLA 34

Parámetros aparentes de la banda $\nu_{C=O}$ de la metil etil cetona.

$c \cdot 10^4$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ν_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ϵ_m	B'	B
7.2	0.26	1713.5	13.2	361	5.60	7825
8.6	0.32	1713.6	12.8	372	6.58	7674
11.3	0.43	1713.5	12.9	381	8.65	7638
12.1	0.45	1713.4	13.1	372	9.18	7587
12.6	0.46	1713.5	13.2	365	9.58	7600
14.8	0.54	1713.5	13.0	365	11.55	7811
15.4	0.56	1713.5	13.2	364	11.68	7586
17.7	0.65	1713.4	13.1	367	13.33	7534
18.4	0.67	1713.5	13.2	364	13.88	7537

* Las unidades utilizadas en esta tabla y las siguientes de este apartado son:
 c (mol l⁻¹ cm); ν_{max} (cm⁻¹); $\Delta\nu_{1/2}$ (cm⁻¹); ϵ_m (mol⁻¹ l cm⁻¹); B (mol⁻¹ l cm⁻²).

TABLA 35

Parámetros aparentes de la banda $\nu_{C=O}$ de la metil npropil cetona.

$c \cdot 10^4$	$\log\left(\frac{T_o}{T}\right)_m$	ν_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ϵ_m	B'	B
5.0	0.19	1714.2	9.8	380	3.91	7897
5.6	0.21	1714.2	9.5	375	4.49	8056
7.2	0.27	1714.3	9.9	375	5.62	7762
11.7	0.43	1714.3	9.5	367	8.98	7657
13.4	0.51	1714.3	9.6	381	10.60	7892
13.6	0.51	1714.2	9.5	375	10.39	7616
16.4	0.61	1714.3	9.7	372	12.66	7714
16.7	0.61	1714.2	9.6	365	12.73	7638
16.8	0.63	1714.4	9.7	375	13.06	7770
19.9	0.73	1714.2	9.6	367	15.19	7618
20.5	0.77	1714.4	9.7	376	15.90	7751
24.6	0.92	1714.4	9.6	374	18.95	7716

TABLA 36

Parámetros aparentes de la banda $\nu_{C=O}$ de la metil ipropil cetona.

$c \cdot 10^4$	$\log\left(\frac{T_o}{T}\right)_m$	ν_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ϵ_m	B'	B
4.8	0.17	1711.1	12.9	354	3.72	7716
5.9	0.21	1711.1	13.2	356	4.65	7897
7.1	0.25	1711.2	12.8	352	5.64	7997
7.5	0.27	1711.1	12.9	360	6.01	7981
9.2	0.32	1711.5	12.4	348	7.14	7768
11.0	0.38	1711.2	12.8	345	8.54	7764
14.5	0.50	1711.1	12.8	350	11.09	7752
17.5	0.60	1711.4	12.6	343	13.46	7705
20.9	0.71	1711.5	12.5	340	16.03	7666

TABLA 37

Parámetros aparentes de la banda $\nu_{C=O}$ de la metil n-butil cetona.

$c \cdot 10^4$	$\log\left(\frac{T}{T_0}\right)_{\text{m}}$	ν_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ϵ_m	B'	B
4.9	0.19	1706.5	10.5	388	3.73	7545
6.0	0.23	1705.1	11.1	383	4.53	7495
7.0	0.27	1706.7	10.2	385	5.26	7526
7.2	0.28	1706.5	10.5	389	5.44	7521
8.5	0.33	1706.5	10.4	388	6.45	7554
10.2	0.39	1706.5	10.4	382	7.85	7639
12.2	0.46	1706.7	10.3	377	9.22	7566
14.9	0.56	1706.7	10.4	376	10.95	7555
17.8	0.67	1706.9	10.2	376	10.34	7516
18.3	0.69	1706.9	10.2	377	13.91	7581

TABLA 38

Parámetros aparentes de la banda $\nu_{C=O}$ de la metil i-butil cetona.

$c \cdot 10^4$	$\log\left(\frac{T}{T_0}\right)_{\text{m}}$	ν_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ϵ_m	B'	B
7.8	0.26	1713.0	12.5	333	5.95	7657
9.4	0.31	1713.0	11.2	330	7.42	7898
10.8	0.35	1713.0	11.2	324	8.45	7807
12.1	0.39	1713.0	11.6	322	9.27	7628
14.8	0.49	1713.2	11.6	331	11.40	7685
15.0	0.49	1713.0	12.0	327	11.28	7537
17.3	0.56	1713.0	11.2	324	13.19	7648
17.7	0.58	1713.2	11.4	328	13.81	7804
17.8	0.55	1713.1	11.4	309	13.45	7571
19.9	0.64	1713.0	11.0	322	15.08	7589
21.7	0.69	1713.0	11.1	318	16.72	7708
25.0	0.79	1713.0	11.2	316	18.91	7570

TABLA 39

Parámetros aparentes de la banda $\nu_{C=O}$ de la metil secbutil cetona.

$c \cdot 10^4$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ν_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ϵ_m	B'	B
7.9	0.25	1708.4	14.2	316	6.15	7743
8.8	0.28	1709.0	13.6	318	7.05	7986
9.7	0.32	1708.2	14.2	330	7.76	7995
11.2	0.35	1708.5	14.1	312	8.61	7703
11.2	0.36	1708.6	13.8	321	8.22	7360
15.1	0.47	1708.7	13.8	311	11.24	7422
16.0	0.51	1709.0	14.0	322	12.23	7669
17.6	0.57	1708.8	13.7	324	13.94	7918
18.5	0.59	1708.7	13.8	319	14.30	7754
21.3	0.67	1708.6	13.9	315	16.27	7641

TABLA 40

Parámetros aparentes de la banda $\nu_{C=O}$ de la metil terbutil cetona.

$c \cdot 10^4$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ν_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ϵ_m	B'	B
3.5	0.20	1703.7	8.8	575	2.56	7397
3.8	0.22	1703.6	8.7	566	2.78	7232
5.6	0.32	1703.7	8.8	567	4.12	7341
5.7	0.32	1703.7	8.8	553	4.37	7663
7.0	0.38	1703.8	8.7	550	5.25	7537
8.3	0.46	1703.7	8.9	551	6.43	7718
8.8	0.48	1703.7	8.7	550	6.35	7252
10.7	0.59	1703.7	8.9	548	8.23	7674
12.8	0.70	1703.7	8.7	549	9.50	7246

TABLA 41

Parámetros aparentes de la banda $\nu_{C=O}$ de la metil n-pentil cetona.

$c \cdot 10^4$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ν_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ϵ_m	B'	B
5.6	0.21	1714.0	10.3	375	4.49	7994
10.1	0.38	1714.0	10.3	376	8.08	8029
12.1	0.44	1714.0	10.4	364	9.50	7871
12.3	0.46	1714.1	10.3	374	9.98	8117
14.7	0.55	1714.1	10.2	374	11.77	8024
14.7	0.55	1714.0	10.5	374	11.81	8014
16.4	0.61	1714.0	10.3	372	12.97	7892
17.6	0.65	1714.3	9.8	369	14.17	8061
20.1	0.76	1714.0	10.2	378	16.09	8019
25.9	0.88	1714.2	10.2	368	18.82	7860

TABLA 42

Parámetros aparentes de la banda $\nu_{C=O}$ de la metil i-pentil cetona.

$c \cdot 10^4$	$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_m$	ν_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ϵ_m	B'	B
5.8	0.21	1714.5	10.1	362	4.51	7744
7.1	0.26	1714.5	10.2	366	5.40	7595
8.5	0.30	1714.5	10.2	353	6.26	7384
10.6	0.39	1714.5	10.3	368	8.35	7900
12.6	0.45	1714.5	10.3	357	9.51	7543
13.9	0.49	1714.5	10.2	353	10.67	7703
16.9	0.61	1714.5	10.3	361	12.88	7614
18.7	0.66	1714.6	10.2	353	14.22	7585
20.2	0.71	1714.5	10.5	351	15.08	7471
22.4	0.78	1714.5	10.2	348	16.65	7444

•
81

III- RESULTADOS OBTENIDOS

La determinación de la intensidad de la banda carbonílica se ha realizado por el método de extrapolación de Wilson y Wells (4), como se indica en la primera parte de esta Memoria. Según este método, la intensidad integrada de una banda es el límite a que tienden los valores de la intensidad aparente \underline{B} , obtenidos a diferentes concentraciones y anchura de células, cuando el producto $\underline{c} \cdot \underline{l}$ es cero. La extrapolación de \underline{B} , puede realizarse a $\underline{c} \cdot \underline{l} = 0$ ó bien a $\log \left(\frac{T_o}{T} \right)_m = 0$, ya que entre estas dos magnitudes, existe una relación lineal mediante la ley de Lambert-Beer: $\log \left(\frac{T_o}{T} \right)_m = \epsilon_m \cdot \underline{c} \cdot \underline{l}$. En este trabajo se ha realizado la extrapolación de \underline{B} frente a $\underline{c} \cdot \underline{l}$ y frente a la absorbancia en el máximo, obteniendo en ambos casos el mismo valor de la intensidad. En las rectas que se muestran a continuación sólo están representados los valores de \underline{B} frente a la absorbancia en el máximo, ya que frente al producto $\underline{c} \cdot \underline{l}$ serían similares.

En las figuras 7 y 8 se representan las rectas de la extrapolación de \underline{B} frente a la absorbancia en el máximo de las metil alquil cetonas estudiadas, en disolución en ciclohexano. En las figuras 9 y 10 se muestran las mismas rectas cuando se utiliza tetracloruro de carbono como disolvente. Como puede apreciarse, en la recta correspondiente a la dimetil cetona en este disolvente aparecen puntos que se desvían considerablemente. Esto es debido a las dificultades experimentales encontradas en las disoluciones de acetona en tetracloruro de carbono, descritas en el apartado II-3c de esta Memoria. Las figuras 11, 12 y 13, 14 corresponden a la misma representación anterior utilizando disulfu-

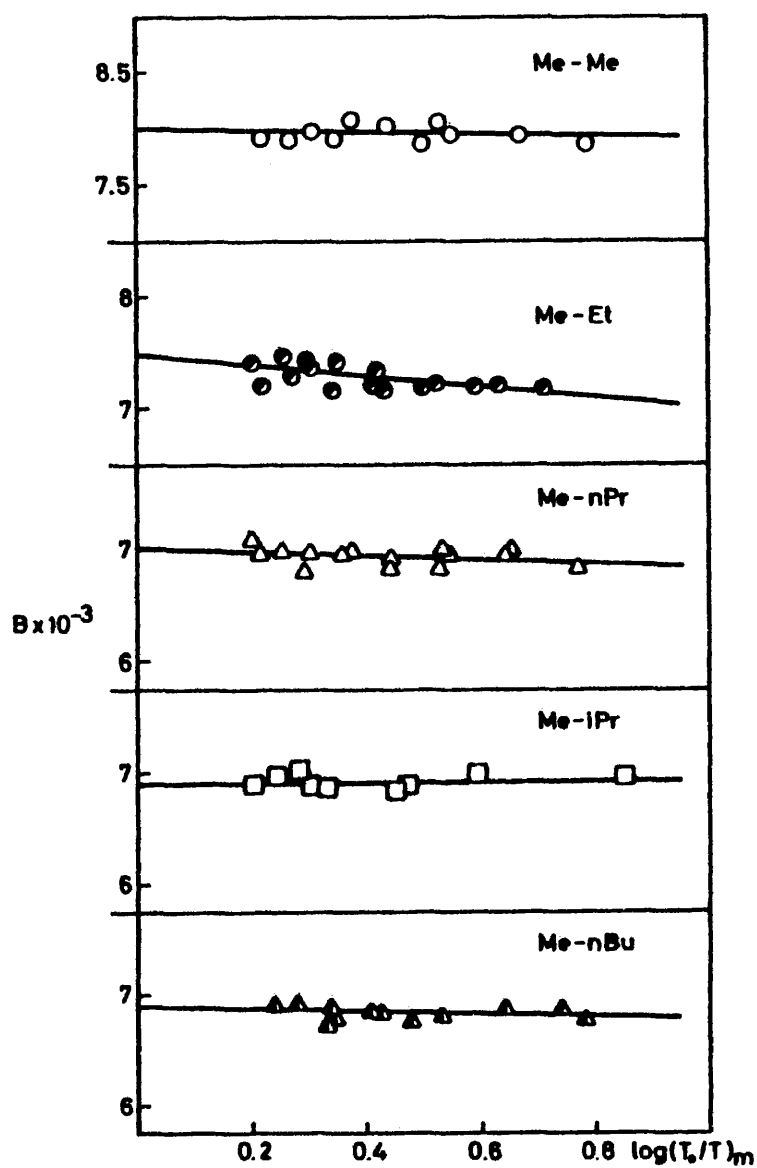


Fig. 7.- Intensidad integrada aparente, B , de la banda carbonílica frente a la absorbancia en el máximo. Disolvente: ciclohexano.

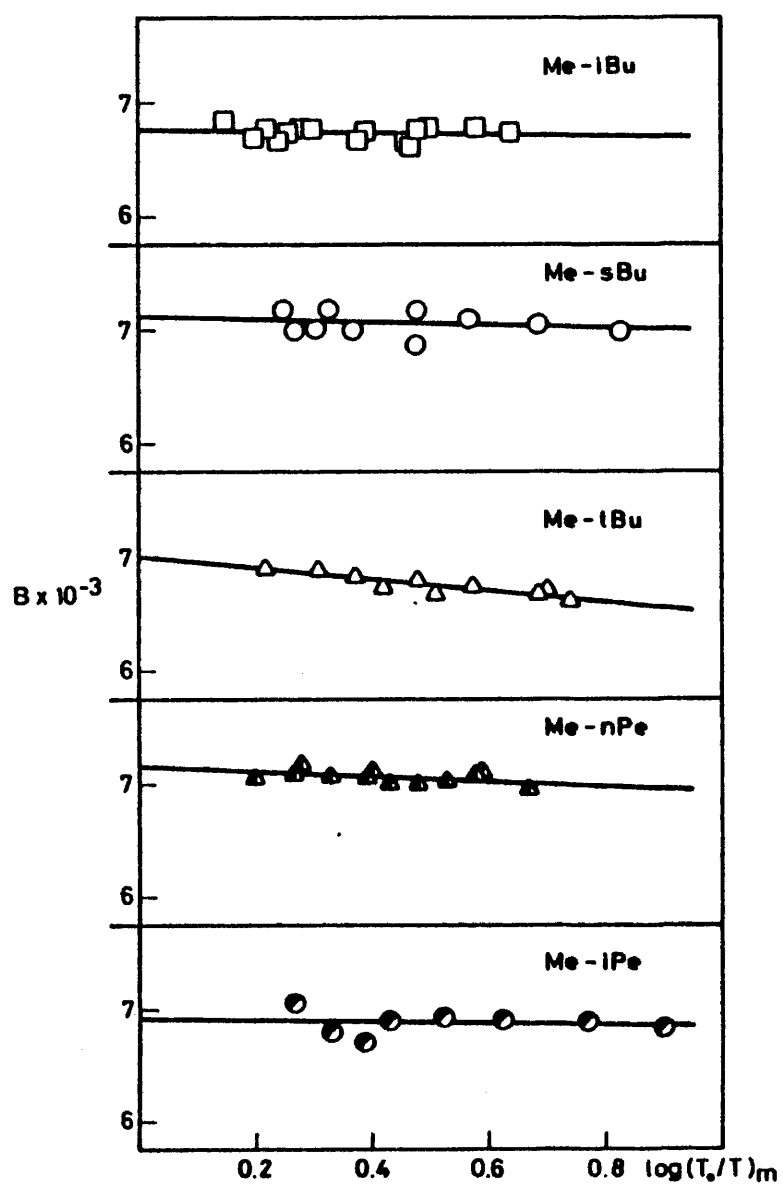


Fig. 8.- Intensidad integrada aparente, B , de la banda carbonílica frente a la absorbancia en el máximo. Disolvente: ciclohexano.

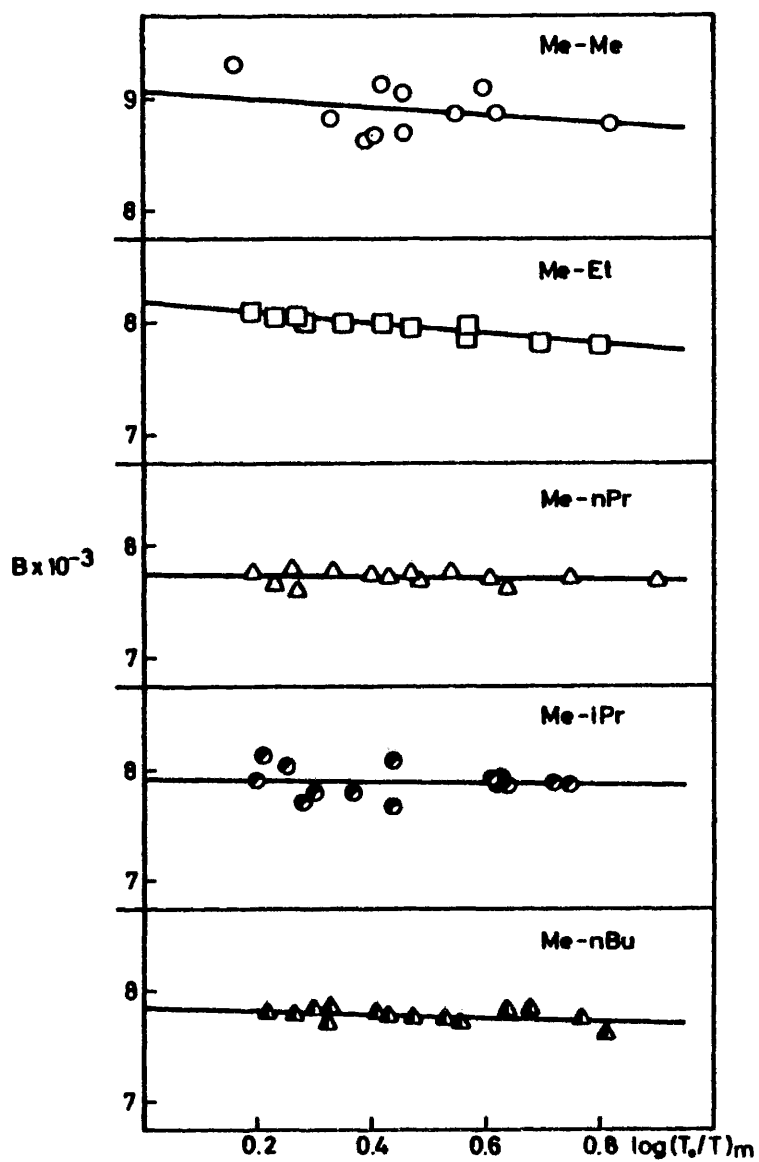


Fig. 9.- Intensidad integrada aparente, B , de la banda carbonílica frente a la absorbancia en el máximo. Disolvente: tetracloruro de carbono.

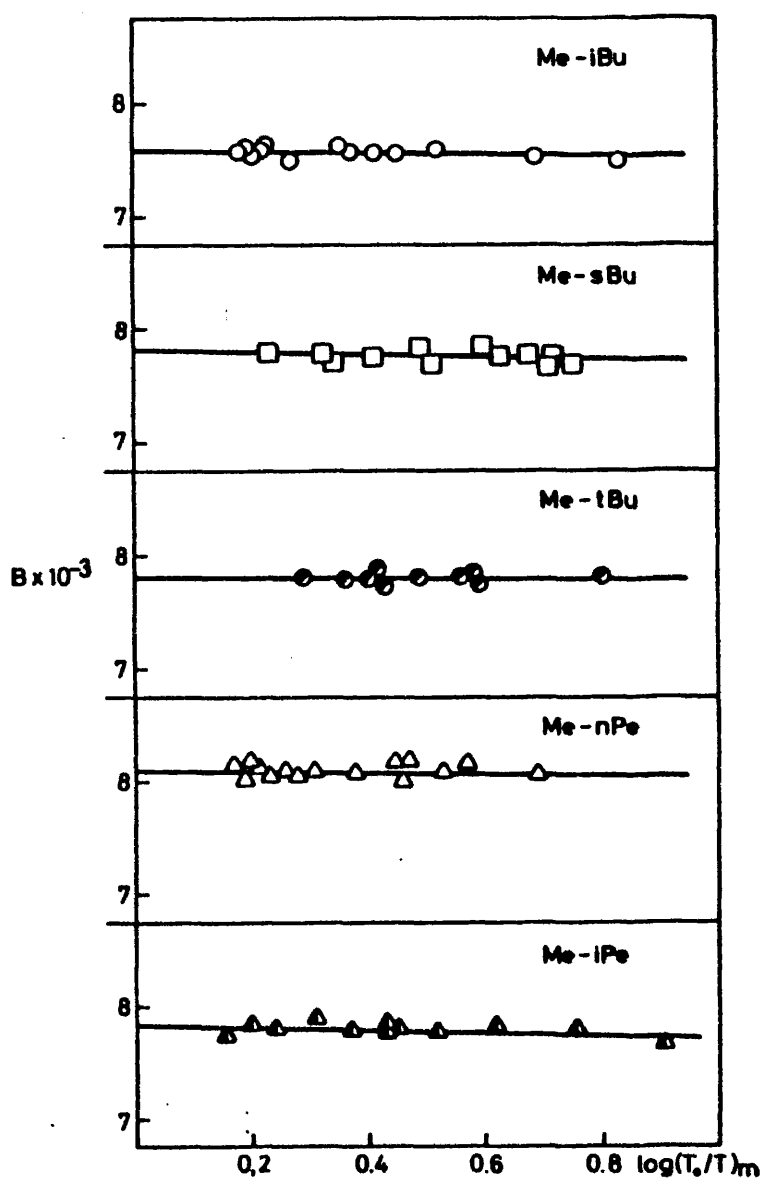


Fig. 10.- Intensidad integrada aparente, B , de la banda carbonílica frente a la absorbancia en el máximo. Disolvente: tetracloruro de carbono.

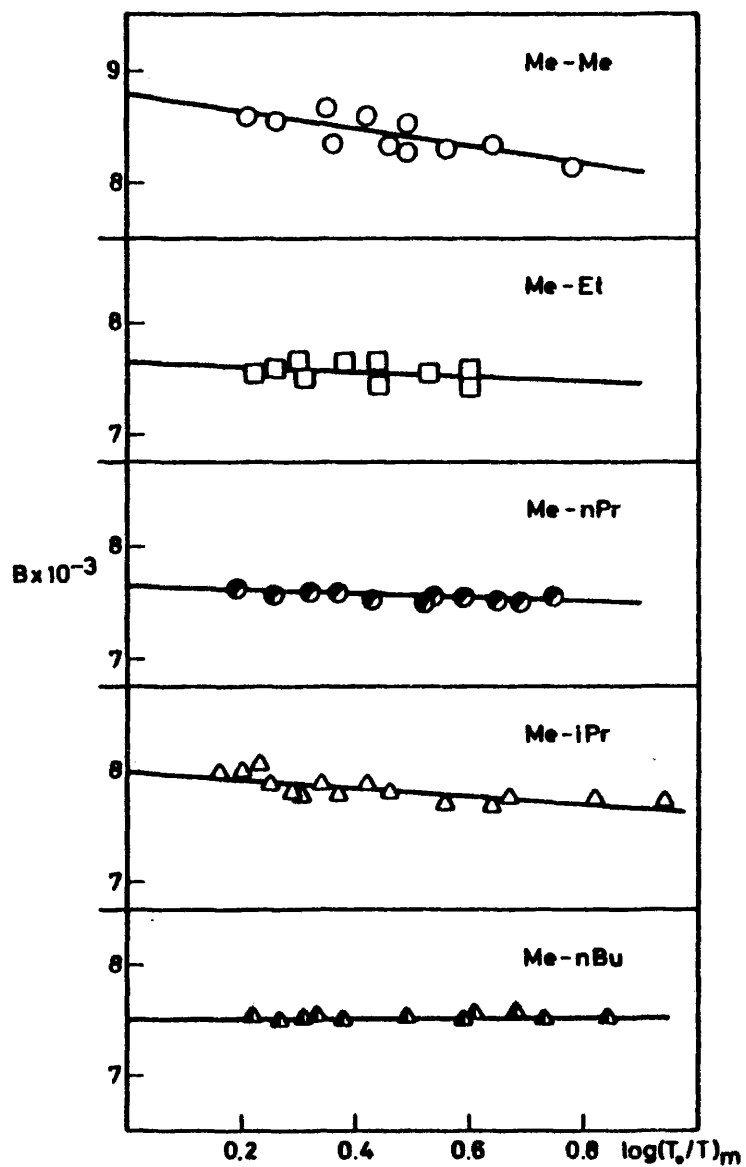


Fig. 11.- Intensidad integrada aparente, B , de la banda carbonílica frente a la absorbancia en el máximo. Disolvente: disulfuro de carbono.

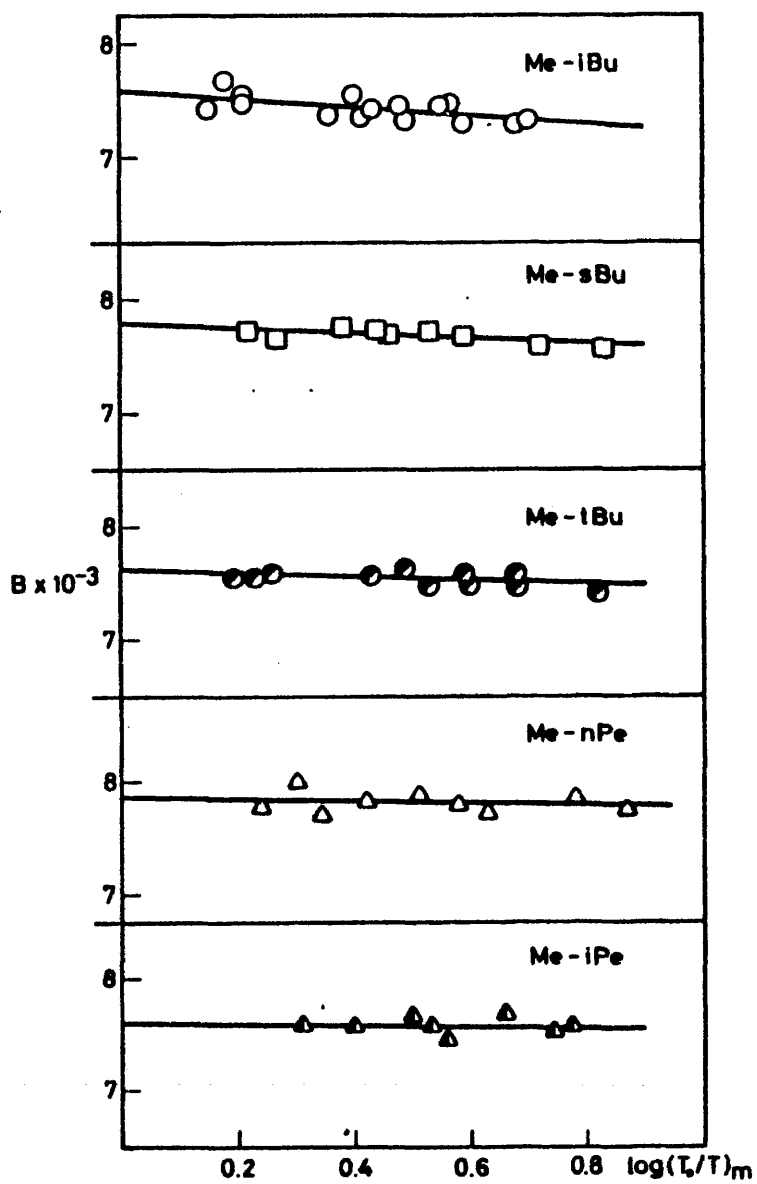


Fig. 12.- Intensidad integrada aparente, B , de la banda carbonílica frente a la absorbancia en el máximo. Disolvente: disulfuro de carbono.

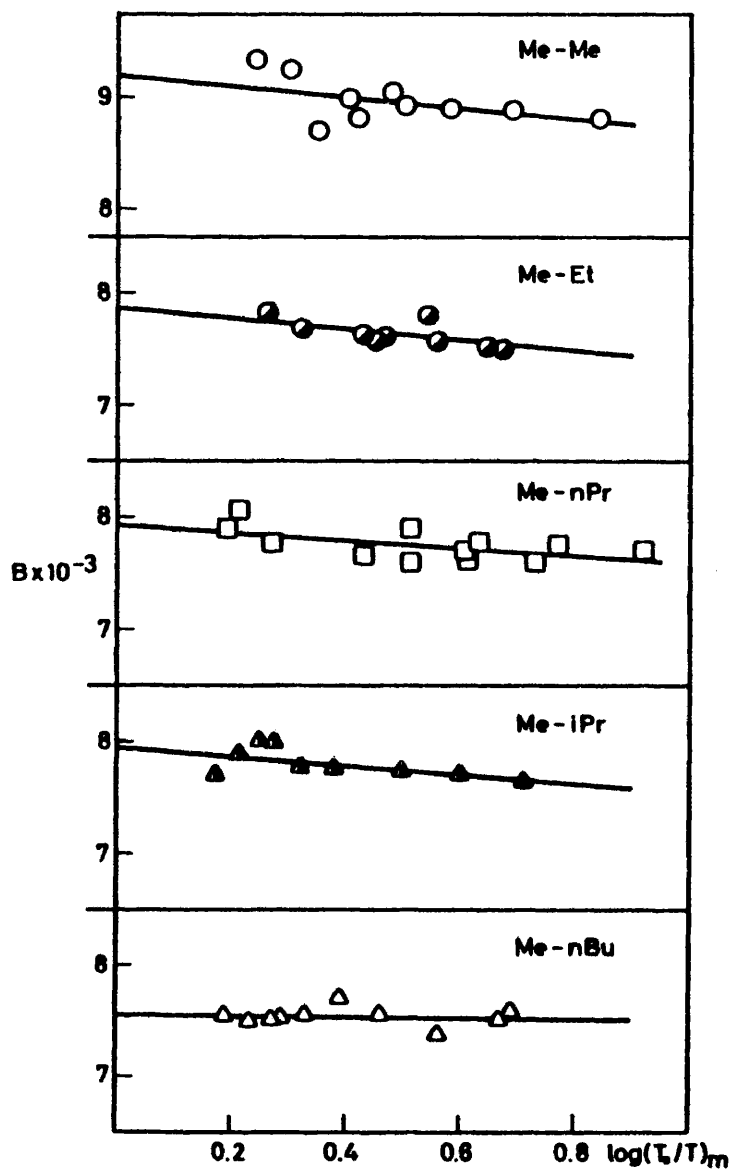


Fig. 13.- Intensidad integrada aparente, B , de la banda carbonílica frente a la absorbancia en el máximo. Disolvente: acetonitrilo.

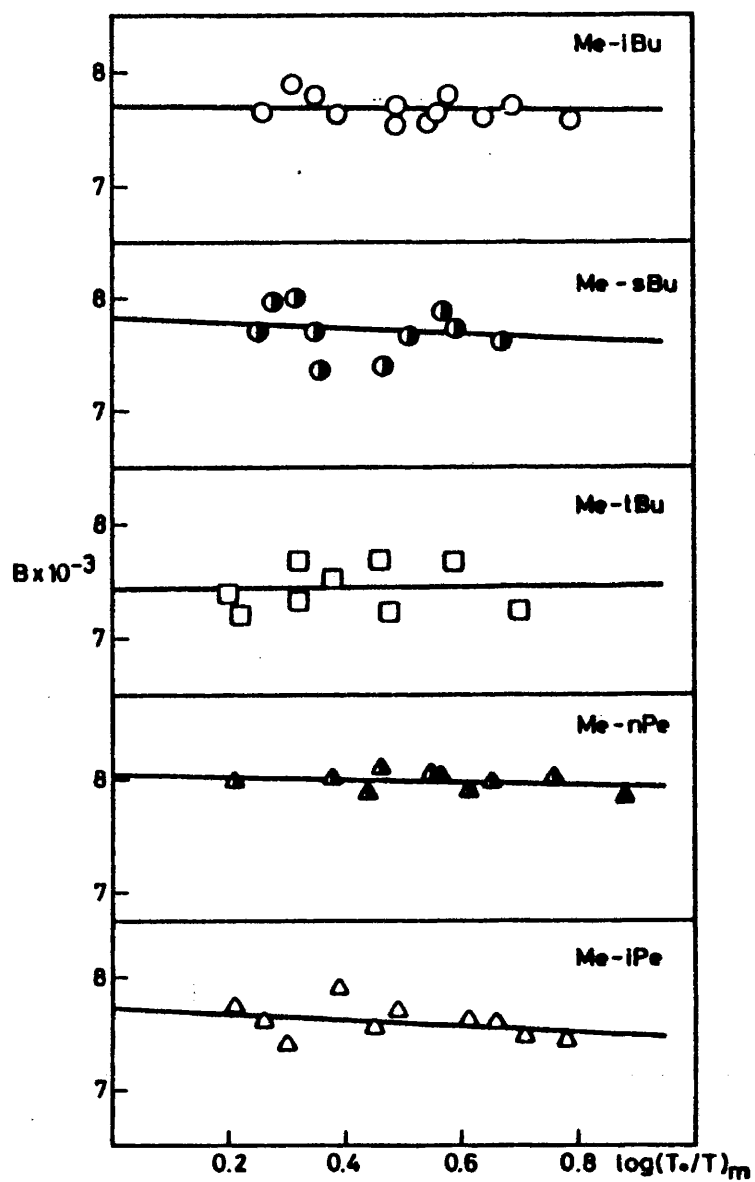


Fig. 14.- Intensidad integrada aparente, B , de la banda carbonílica frente a la absorbancia en el máximo. Disolvente: acetonitrilo.

ro de carbono y acetonitrilo respectivamente. No se incluyen los valores de los coeficientes de correlación de cada una de las rectas, ya que, como puede observarse, la pendiente en la mayoría de ellas es muy pequeña, lo cual indica que no existe una dependencia de la intensidad integrada aparente B con la absorbancia en el máximo de la banda, y por ello dichos parámetros estadísticos carecen de significado. En estos casos, el valor de la intensidad extrapolada A, coincide prácticamente con el de la media de los diferentes valores de B.

En la tabla número 43 se resumen los valores de la intensidad integrada A en los cuatro disolventes utilizados. La intensidad corresponde a la ordenada en el origen de las rectas anteriores. Junto a cada valor de la intensidad integrada se da el error estandar del que viene afectado. Hay que tener en cuenta que este error es debido únicamente a los errores accidentes en la medida de la intensidad, es decir, es una medida de la precisión de los datos y no de su exactitud, ya que los errores sistemáticos pueden ser incluso mayores que los accidentales.

Los valores de la intensidad con mayor error estandar son los que corresponden al disolvente acetonitrilo, debido al problema experimental de absorción de agua atmosférica por éste, como se indica en el apartado II-3c de esta Memoria. Los valores de la intensidad integrada de la dimetil cetona en tetracloruro de carbono y disulfuro de carbono también muestran mayor error estandar que el resto, debido, en el primer caso, a los problemas experimentales con las disoluciones de acetona en tetracloruro de carbono que se indican en el apartado II-3c de esta Memoria;

TABLA 43

Intensidad Integrada, $A(\text{mol}^{-1} \text{ l cm}^{-2})$ de la banda $\nu(\text{C=O})$ de cetonas Me-CO-R en varios disolventes.

	C_6H_{12}	Cl_4C	CS_2	CH_3CN
R	$A \times 10^{-2}$	$A \times 10^{-2}$	$A \times 10^{-2}$	$A \times 10^{-2}$
-Me	79.9 ± 0.7	90.0 ± 2.0	88.0 ± 1.1	93.0 ± 1.0
-Et	74.6 ± 0.6	81.8 ± 0.2	76.6 ± 0.8	78.7 ± 1.2
-nPr	70.6 ± 0.6	77.4 ± 0.4	76.4 ± 0.3	79.4 ± 0.9
-iPr	69.2 ± 0.5	80.1 ± 0.8	79.9 ± 0.4	79.6 ± 0.8
-nBu	68.8 ± 0.6	78.5 ± 0.5	75.1 ± 0.2	75.5 ± 0.7
-iBu	67.3 ± 0.5	76.1 ± 0.3	75.9 ± 0.6	76.9 ± 0.8
-sBu	71.2 ± 0.9	78.1 ± 0.5	77.9 ± 0.5	78.4 ± 0.2
-tBu	70.0 ± 0.4	77.9 ± 0.6	76.3 ± 0.5	74.0 ± 2.0
-nPe	71.6 ± 0.5	81.1 ± 0.4	78.6 ± 0.9	80.6 ± 0.9
-iPe	69.0 ± 1.0	78.5 ± 0.4	76.1 ± 1.2	77.4 ± 1.5

en el segundo caso, puede ser debido a que tanto el soluto como el disolvente son muy volátiles, lo cual puede conducir a errores en la medida de la concentración de las disoluciones, que si bien no provocan desviaciones observables de la ley de Lambert-Beer, influyen en el valor de la intensidad integrada aparente.

V_1

IV- INTERPRETACION DE RESULTADOS

IV -1- VARIACION DE LA INTENSIDAD CON LOS PARAMETROS ESTRUCTURALES.

La intensidad de una banda de vibración en el espectro infrarrojo es proporcional al cuadrado de la variación del momento dipolar con la coordenada normal correspondiente, como ya se ha indicado en la primera parte de esta Memoria. La vibración de tensión del grupo C=O consiste fundamentalmente en una variación de la distancia del enlace y la coordenada correspondiente puede considerarse, en primera aproximación, la distancia, r , del enlace C=O. Por lo tanto, en este caso, la intensidad de la banda de vibración correspondiente a la tensión del grupo carbonilo puede expresarse como:

$$A \approx K \left(\frac{\partial P}{\partial r_{C=O}} \right)^2$$

Dada esta proporcionalidad, toda modificación en la distribución electrónica alrededor del grupo C=O dará lugar a una variación de la intensidad de la banda.

La evaluación de la variación de la intensidad con la distancia r del enlace C=O puede abordarse mediante métodos mecanocuánticos, si bien en moléculas tan complejas es necesario utilizar modelos simplificados, que eviten el análisis de coordenadas normales, imposible de realizar en estos casos. En este Departamento se han estudiado modelos simplificados, tipo diatómico y triatómico, para el caso de compuestos carbonílicos (56) que se han aplicado al cálculo, mediante los métodos CNDO e INDO, de la intensidad de la banda de tensión C=O en aldehídos y cetonas alifáticas (57,58). Sin embargo, las simplificaciones utilizadas

hacen que las intensidades calculadas difieran de las determinadas experimentalmente. Como se describe en la parte segunda, de esta Memoria, se ha estudiado la intensidad de la banda correspondiente a la vibración de tensión $C=O$ en la serie de las metil alquil cetonas en las que el grupo metilo permanece constante, mientras varía a lo largo de la serie el otro grupo alquílico unido al $C=O$. La influencia del grupo variable R sobre la distribución electrónica en torno al enlace $C=O$ puede explicarse teniendo en cuenta los diferentes efectos postulados para un radical alquílico: efecto inductivo, mesómero, estérico, hiperconjugativo, de campo, etc... Como es bien sabido, el efecto inductivo es una consecuencia de la diferencia de electronegatividad entre los átomos que forman un enlace, lo cual hace que los electrones, de dicho enlace estén desplazados hacia uno de los dos átomos, provocando sobre él una pequeña densidad de carga negativa. Este efecto, se transmite por inducción a través de los enlaces σ y recibe el nombre de efecto inductivo estático, I_s , para diferenciarlo del efecto inductivo dinámico, I_d , debido a un efecto de polarizabilidad molecular. Por otro lado, según Dewar (59) el efecto inductivo descrito es fundamentalmente un efecto de campo y la polarización sucesiva de los enlaces σ es despreciable más allá del segundo átomo de carbono después del sustituyente. Este efecto de campo sería debido al campo electrostático creado a su alrededor por un átomo electronegativo y se transmitiría a través del espacio, afectando, por tanto, a la distribución electrónica del resto de la molécula.

El efecto mesómero únicamente interviene en moléculas

insaturadas y está relacionado con la posibilidad de aparear de formas diferentes los electrones π deslocalizados. Se puede entonces describir el estado electrónico fundamental de la molécula por distintas formas resonantes, cada una de las cuales describe un modo de compartir los electrones π .

El efecto estérico es debido a las fuerzas de repulsión que se originan cuando dos átomos no enlazados se aproximan uno a otro y, por lo tanto, aumenta con el volumen del grupo. En los radicales alquílicos este efecto debe aumentar a medida que lo hace la longitud y ramificación de la cadena carbonada.

Baker y Nathan (60) para explicar la influencia de los radicales alquílicos: Me, Et, iPr y tBu, en las velocidades de reacción de bromuros de bencilo para alquil sustituidos, postularon la existencia de un nuevo efecto electrónico en estos radicales de acuerdo con el cual, en un grupo alquílico unido a un sistema con electrones π se puede establecer una resonancia entre los electrones que forman el enlace σ C-H y el resto de la molécula. Este efecto llamado hiperconjugativo ha sido también utilizado en la explicación de hechos como la estabilidad de iones carbonio en los que existen grupos metilo en posición α respecto al carbono que soporta la carga positiva. No obstante, en la actualidad, algunos fenómenos atribuidos a la hiperconjugación han sido explicados teniendo en cuenta factores diferentes, por ejemplo el efecto Baker-Nathan, podría ser un efecto debido a la solvatación. De cualquier forma, ya que los electrones del enlace σ C-H están muy localizados, en el estado electrónico fundamental de moléculas neutras, el efecto hiperconjugativo debería

ser un efecto de segundo orden.

Como se ha indicado en la primera parte de esta Memoria, existen numerosos parámetros que tratan de medir el efecto de un sustituyente R sobre un grupo funcional. Estos parámetros están calculados utilizando la diferencia entre la velocidad de reacción de una molécula con el sustituyente R, y con otro sustituyente que se toma como referencia. En compuestos aromáticos, Hammett (61) ha definido una constante, ρ , característica de un sustituyente en posición meta ó para, utilizando las medidas de reactividad en reacciones que cumplen la ecuación:

$$\log (K_x/K_o) = \rho \sigma$$

donde K_x y K_o son, respectivamente las constantes de velocidad de reacción del compuesto sustituido y no sustituido; ρ es una constante característica de la reacción y σ una constante que caracteriza al sustituyente. En estos compuestos, el sustituyente en posición meta o para está separado del grupo funcional por el anillo y, en consecuencia, no es posible una interacción estérica entre ellos; debido a ésto, σ no incluye, entonces, medidas del efecto estérico. En compuestos alifáticos, en cambio, aunque el sustituyente esté separado del grupo funcional por varios átomos de carbono, las rotaciones internas, así como las vibraciones de valencia y de deformación de la molécula, pueden causar interacciones estéricas apreciables entre los diversos grupos de la molécula. Por lo tanto, para cualquier sistema alifático, es necesario aislar los efectos polares del sustituyente de los demás efectos, principalmente estéricos y de resonancia. Para medir el efecto

polar de un sustituyente X, Taft (17) utilizó la diferencia entre las velocidades de hidrólisis básica y ácida de los ésteres del tipo X-COOR. Las hipótesis formuladas por Taft para poder llevar a cabo la separación de los distintos efectos son:

- 1) La energía libre de activación de la hidrólisis de estos ésteres puede ser considerada como la suma de un efecto polar $\rho\sigma^*$, estérico Σ y de resonancia R .
- 2) Tanto en la hidrólisis ácida como en la básica los efectos estéricos y de resonancia son los mismos.
- 3) Los efectos polares del sustituyente son más importantes en la hidrólisis básica que en la ácida.

Aceptando estos supuestos, Taft determinó las constantes σ^* como:

$$\sigma^* = \frac{1}{2.48} \left[\log (K/K_o)_B - \log (K/K_o)_A \right]$$

los subíndices B y A significan básica y ácida respectivamente.

Las constantes σ^* serían, entonces, una medida de los efectos polares de un sustituyente dado sobre un grupo funcional, tomando como referencia el radical metilo. Por otra parte Taft (17) basándose en la hipótesis confirmada experimentalmente de que la hidrólisis ácida de los ésteres del tipo XCOOR muestra una sensibilidad prácticamente nula a los efectos polares del sustituyente, determinó unos valores de constantes estéricas E_s a partir de la ecuación:

$$\log (K_o/K)_A = E_s$$

utilizando también en este caso el radical $-\text{CH}_3$ como referencia.

En la tabla número 44 se recogen los valores σ^* y E_s dados por Taft para los radicales alquílicos utilizados en este trabajo. El valor de la constante σ^* del radical isopentilo se ha calculado a partir de la relación empírica formulada por W.A. Seth-Paul y col. (62), entre la constante de un sustituyente X(R) y la constante σ^* .

TABLA 44

Valores de σ^* y E_s de Taft para los radicales alquílicos

Radical	σ^*	E_s
metilo	-0.490	-1.24
etilo	-0.590	-1.31
npropilo	-0.605	-1.60
ipentilo	-0.612*	-1.59
ibutilo	-0.615	-2.17
nbutilo	-0.620	-1.63
npentilo	-0.620	-1.64
ipropilo	-0.680	-1.71
sbutilo	-0.700	-2.37
tbutilo	-0.790	-2.78

* Valor calculado

Sin embargo, el significado de la constante σ^* como una medida del efecto polar de un sustituyente, sólo puede considerarse correcto, si se comprueba la validez de las tres hipóte-

sis formuladas por Taft. De estas hipótesis de partida, la única confirmada por hechos experimentales es la tercera, ya que la medida de la constante ρ de Hammett en las reacciones de hidrólisis de benzoatos meta y para sustituidos da como resultado un valor de ρ mayor para la hidrólisis básica que para la ácida, donde ρ es aproximadamente nula. La primera hipótesis sólo puede aceptarse como una primera aproximación, puesto que en general los efectos debidos a un radical interaccionan de forma compleja y no es posible separarlos en contribuciones independientes. Mas aún, Charton (63) ha mostrado que la segunda hipótesis sobre la influencia de los efectos estéricos en la hidrólisis ácida y básica de los ésteres, que Taft supone de la misma magnitud, no se cumple en todos los casos. Por otra parte, en dicho trabajo el autor llega a la conclusión de que en este tipo de reacciones los efectos eléctricos de los grupos alquílicos son aproximadamente constantes, y que los valores de σ^* para estos grupos están relacionados con sus efectos estéricos que Charton define mediante un parámetro γ proporcional al radio de Van der Waals del grupo. No obstante, a pesar de estas dudas sobre el significado de σ^* en los grupos alquílicos, sigue siendo ampliamente utilizado en las ecuaciones de energía libre del tipo de las de Hammett para compuestos alifáticos. Por otra parte, Gallego, Sánchez y Morcillo (18) mostraron que puede establecerse una relación lineal entre las constantes σ^* y el valor del efecto inductivo $+I$ de estos radicales, determinado por S. Senent y col. (64) a partir de la distribución de cargas dentro de la molécula. Según esta relación

el efecto inductivo ejercido por un sustituyente alquílico es directamente proporcional al valor absoluto de la constante σ^* .

Además de las constantes σ^* de Taft, han sido establecidas por otros autores constantes del mismo tipo, medidas a partir de reacciones diferentes de la hidrólisis de ésteres. O. Exner (65) ha publicado una revisión crítica de todas ellas. En este trabajo se han utilizado las constantes σ^* y E_s de Taft, ya que son las únicas cuyo valor es conocido para todos los radicales alquílicos estudiados por nosotros. Es de señalar que, el uso de unas u otras de estas constantes, permite establecer el mismo orden de variación de los efectos polares y estéricos en los radicales alquílicos.

En la figura número 15 se han representado los valores de la frecuencia en el máximo de la banda carbonílica, ν_m , de las diferentes metil alquil cetonas estudiadas frente a la constante σ^* del radical R directamente unido al grupo C=O y que varía a lo largo de la serie. Las cuatro gráficas que se observan corresponden a los cuatro disolventes utilizados. Como puede apreciarse, la frecuencia tiende a disminuir a medida que aumenta el valor absoluto de la constante σ^* , o lo que es lo mismo a medida que aumenta el efecto inductivo del radical R. Este comportamiento de la frecuencia en el máximo es análogo en los cuatro disolventes utilizados, y puede explicarse si consideramos las diferentes estructuras resonantes que contribuyen a la descripción del estado electrónico fundamental de un compuesto del tipo R_1-CO-R :

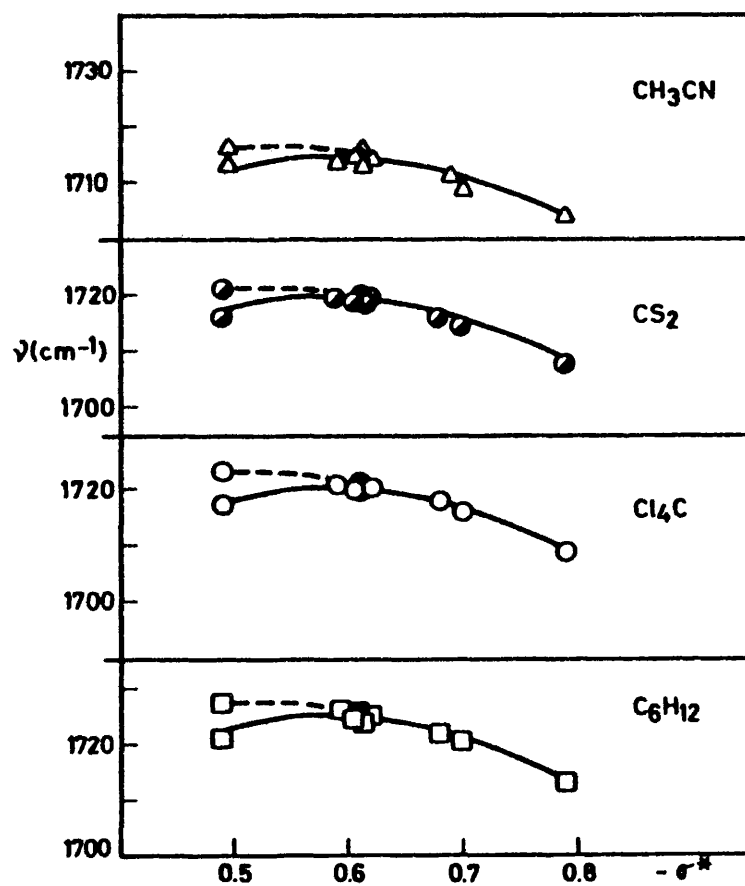
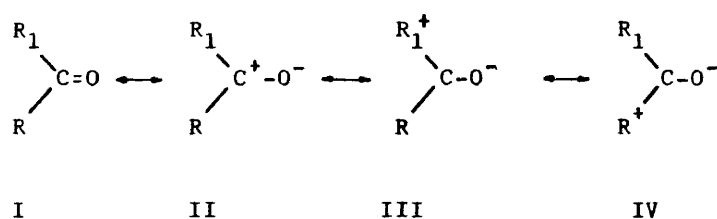


Fig. 15.- Representación de la frecuencia en el máximo de la banda de tensión carbonílica frente a la constante σ^* de Taft.



La estructura resonante II estará favorecida por los radicales R de mayor efecto inductivo, ya que estabilizan la carga positiva sobre el átomo de carbono. Esto supone una disminución del carácter de doble enlace en el grupo C=O y por consiguiente una disminución de la constante de fuerza de dicho enlace, por lo que la frecuencia tenderá a disminuir a medida que aumenta el poder de cesión de electrones al aumentar el efecto inductivo del grupo R. Los resultados experimentales confirman este hecho, como puede observarse en la figura 15. En todos los disolventes, el valor de la frecuencia en el máximo de la banda carbonílica correspondiente a la dimetil cetona es menor del que se esperaría de acuerdo a la tendencia en el comportamiento de la ν_m del resto de los compuestos frente al efecto inductivo (medido por $|g^*|$). Esto puede atribuirse a la resonancia de Fermi entre el nivel correspondiente a la vibración fundamental de tensión C=O y un nivel de combinación, como ya se ha descrito en el apartado II-3b. Esta interacción por resonancia de Fermi provoca un desplazamiento de las frecuencias de los valores esperados en ausencia de perturbación, y en concreto, en el caso de la banda correspondiente a la vibración de tensión $\nu_{C=O}$, la frecuencia se desplaza hacia valores más bajos. En la figura número 15 el punto situado sobre la curva en trazo discontinuo corresponde al valor de la frecuencia $\nu_{C=O}$ de la acetona calculado

en ausencia de perturbación; si se considera este valor, entonces la frecuencia de la banda carbonílica de todas las cetonas estudiadas disminuye a medida que aumenta el valor del efecto inductivo del radical R variable a lo largo de la serie.

Por otra parte, es de esperar que en la tensión del enlace $C=O$ aumente la contribución de la estructura canónica II, ya que en ella aumenta la distancia del enlace, y por lo tanto, de acuerdo con la hipótesis de T. L. Brown (66), la variación del momento dipolar con la coordenada normal (tensión del enlace) será mayor cuanto más favorecida esté dicha estructura. Es decir, la intensidad debería aumentar a medida que lo hace el efecto inductivo del radical R, que a su vez favorece la estructura de cargas separadas II.

En la figura 16 se han representado los valores de la intensidad integrada \underline{A} de las diferentes metil alquil cetonas estudiadas frente a la constante g^* del radical R directamente unido al grupo $C=O$ y que varía a lo largo de la serie. Si bien la magnitud directamente relacionada con la variación del momento dipolar es \sqrt{A} , se ha representado la intensidad integrada \underline{A} , ya que las curvas que se obtienen son idénticas en ambos casos. Algunos autores en este tipo de representaciones utilizan $\log \underline{A}$, por analogía con la ecuación de Hammett, pero este uso no parece justificado, ya que son \underline{A} y \sqrt{A} , y no $\log \underline{A}$, las magnitudes directamente relacionadas con la variación del momento dipolar con la coordenada normal.

Como puede apreciarse en las cuatro gráficas, correspondientes a los cuatro disolventes utilizados, representadas en la figura 16, la intensidad muestra una tendencia a disminuir a lo

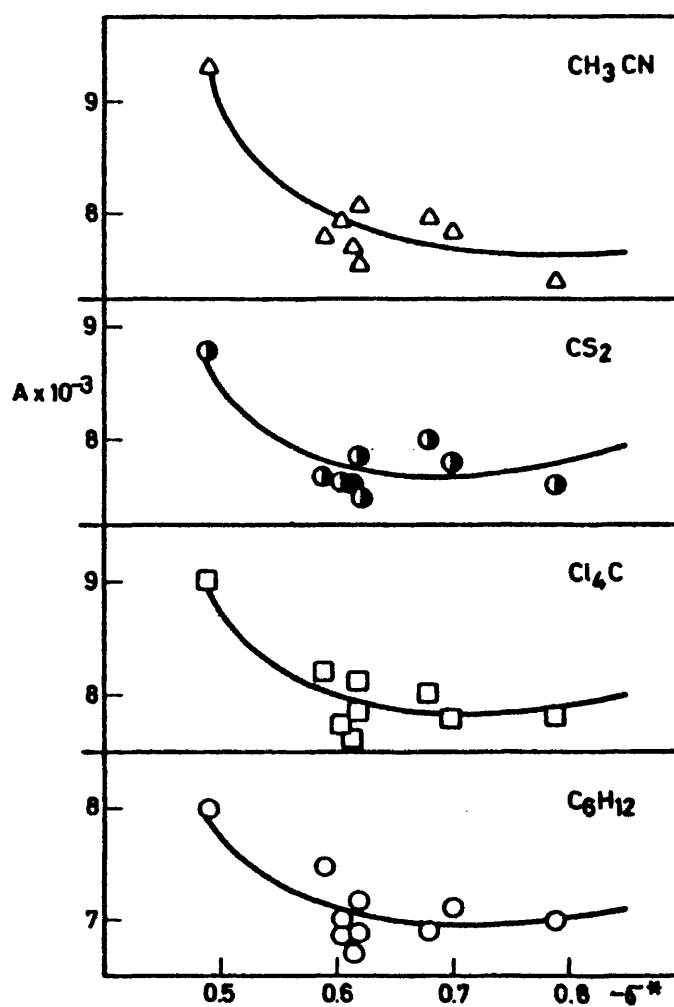


Fig. 16.- Representación de la intensidad integrada de la banda carbonílica, A , frente a la constante σ^* de Taft.

largo de la serie a medida que aumenta el valor absoluto de la constante σ^* , o lo que es lo mismo, a medida que aumenta el efecto inductivo del radical R. Este comportamiento es contrario al esperado según la discusión anterior. Algunos autores (18) han interpretado el comportamiento de la intensidad de la banda carbonílica en esta serie de compuestos en disolución en tetracloruro de carbono, suponiendo que el efecto hiperconjugativo del radical R, invierte el orden de cesión de electrones previsto según el efecto inductivo y que según el primer efecto disminuiría en el orden: Me>Et>i-Pr>t-Bu. A medida que aumenta el poder donador de electrones del radical R, de acuerdo a su efecto hiperconjugativo, tendría más importancia la estructura IV de cargas separadas en la descripción del estado electrónico fundamental y sería de esperar que, entonces, esté favorecida la variación de momento dipolar con la tensión del enlace C=O, es decir, a medida que aumenta el efecto hiperconjugativo del radical R aumentaría la intensidad de la banda de vibración correspondiente.

En la figura 17 se representan los valores de la intensidad de las metil alquil cetonas Me-CO-R, siendo el radical variable R=Metil, etilo, isopropilo y ter. butilo, frente al valor de su efecto hiperconjugativo, H , que se da en la tabla 45. Los valores de H son los medidos por Taft y Lewis (67) a partir de las velocidades de hidrólisis de acetales. Sólo están representados estos casos, ya que para el resto de los radicales alquílicos estudiados no existen en la bibliografía valores de su efecto hiperconjugativo.

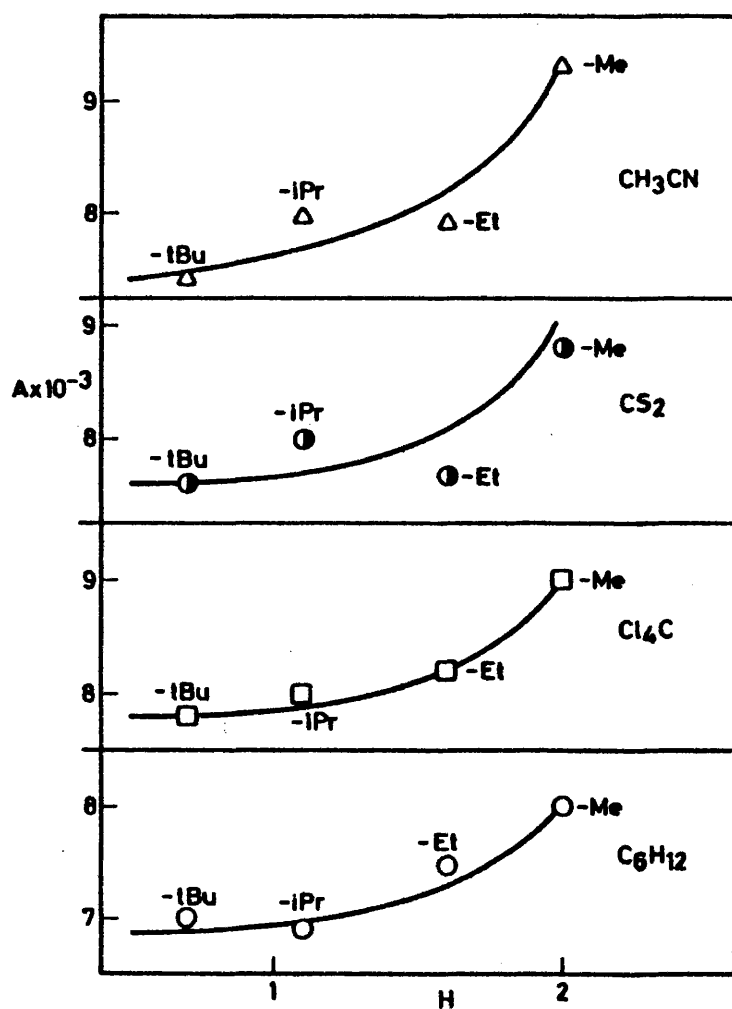


Fig. 17.- Representación de la intensidad integrada de la banda carbonílica, A , frente al efecto hiperconjugativo, H , de los radicales.

TABLA 45

Valores del efecto hiperconjugativo de los radicales alquílicos

Radical	H
Metilo	+2.0
etilo	+1.6
i-propilo	+1.1
t-butilo	+0.7

Como puede observarse en la figura 17, en los disolventes distintos del tetracloruro de carbono, algunos puntos no siguen la pauta prevista por el efecto hiperconjugativo, pero, en general, puede afirmarse que la intensidad aumenta cuando lo hace el efecto hiperconjugativo, de acuerdo con la discusión anterior. Sin embargo, como ya se ha indicado, al aumentar el efecto hiperconjugativo del radical R, estaría favorecida la estructura IV de cargas separadas y así a medida que dicho efecto aumenta, debe disminuir el carácter de doble enlace del grupo C=O, y por lo tanto, la constante de fuerza del enlace, por lo que la frecuencia de la banda carbonílica debería disminuir. En la figura 18, se representa la frecuencia en el máximo de la banda carbonílica, ν_m , frente a los valores del efecto hiperconjugativo H de los radicales que se dan en la tabla 45. En la dimetil cetona se dan dos valores de ν_m ; el mayor de los dos corresponde al calculado en ausencia de perturbación por la resonancia de Fermi descrita anteriormente en este compuesto. Como puede observarse, el valor de la frecuencia ν_m tiende a aumentar a medida que lo hace el efecto hiperconjugativo

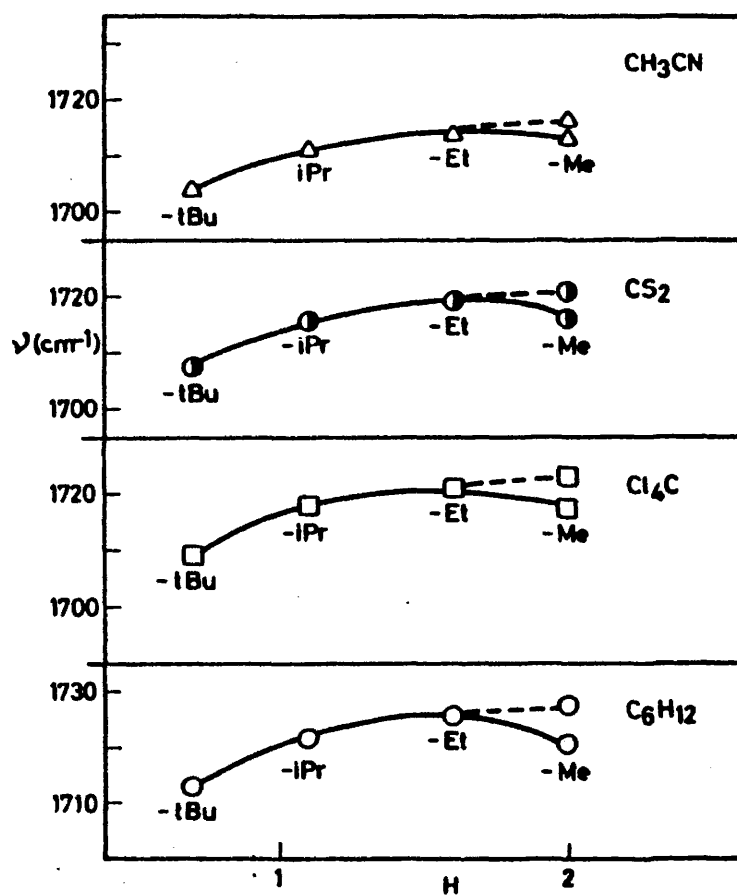


Fig. 18.- Representación de la frecuencia en el máximo de la banda carbonílica, ν_m , frente a los valores del efecto hiperconjugativo, H, de los radicales.

H de los radicales: ter-butilo < isopropilo < etilo < metilo. Por lo tanto, la hipótesis de que el orden de cesión de electrones de los radicales alquílicos es debido principalmente a su efecto hiperconjugativo, no permite explicar al mismo tiempo el comportamiento de la intensidad A y de la frecuencia, ν_m de la banda carbonílica de la serie de cetonas estudiadas. Por otra parte, como ya se ha indicado, el efecto hiperconjugativo debe ser un efecto de segundo orden en el estado fundamental de moléculas neutras y no parece muy probable que en las metil alquil cetonas se invierta el orden de cesión de electrones de los radicales alquílicos, haciendo que éste sea el inverso al que se esperaría de acuerdo a su efecto inductivo. En consecuencia, en la serie de las metil alquil cetonas estudiadas, no es posible explicar simultáneamente el comportamiento de la intensidad y de la frecuencia de la banda carbonílica, en base a la influencia de los efectos polares (medidos por σ^*) e hiperconjugativos (H) del radical R unido al C=O.

Por otra parte, según Ritchie y col. (68) si $1/1(\text{CH}_2)$ es el factor de atenuación del efecto polar para un grupo metileno, la relación:

$$\sigma^*_{\text{X}} = 1/1(\text{CH}_2) \quad \sigma^*_{\text{XCH}_2} + \text{cte}$$

que puede establecerse para numerosos sustituyentes, no es válida para los radicales alquílicos, ya que éstos se ajustan a una recta de pendiente diferente a la que corresponde a todos los demás sustituyentes. De aquí, estos autores concluyen que los valores de σ^* de todos los grupos alquílicos deben ser considerados nulos si se quiere que esta constante mida únicamente un efecto polar. También Baker y col. (69) han confirmado que en la ionización



ácidos cíclicos saturados, el efecto polar de los radicales metilo y etilo unidos a un átomo con hibridación sp^3 es nulo y, como se ha indicado anteriormente, Charton (63) afirma que en los radicales alquílicos, más que efectos electrónicos, la constante ρ^* , mide efectos estéricos del radical. La existencia de estas dudas sobre los efectos electrónicos de los radicales alquílicos, obligan a considerar la influencia de otros factores que puedan afectar el valor de la intensidad.

En la figura 19 se ha representado la intensidad de la banda $\nu(C=O)$ de la serie de cetonas estudiadas en diferentes disolventes, frente al valor del parámetro E_s de Taft, que es una medida del efecto estérico del radical R directamente unido al grupo $C=O$ y que varía a lo largo de la serie. Como puede observarse, la intensidad tiende a disminuir a medida que aumenta el valor del efecto estérico del radical R; es decir, se comporta como si a medida que aumenta dicho efecto, se impidiese en cierto grado la vibración del enlace $C=O$ y por consiguiente, la variación del momento dipolar fuese menor, lo que daría lugar a la disminución de la intensidad correspondiente. No obstante, el impedimento estérico que cada grupo R ejerce sobre la vibración $\nu(C=O)$ debe estudiarse teniendo en cuenta los isómeros rotacionales que pueden existir a temperatura ambiente para cada compuesto. Como ya se ha indicado anteriormente, en el espectro infrarrojo de casi todos estos compuestos, se observan dos bandas de vibración de tensión $C=O$ asignables a dos isómeros rotacionales diferentes. El impedimento estérico sobre la vibración puede variar de un rotámero a otro del mismo compuesto. Considérese, como ejemplo, la

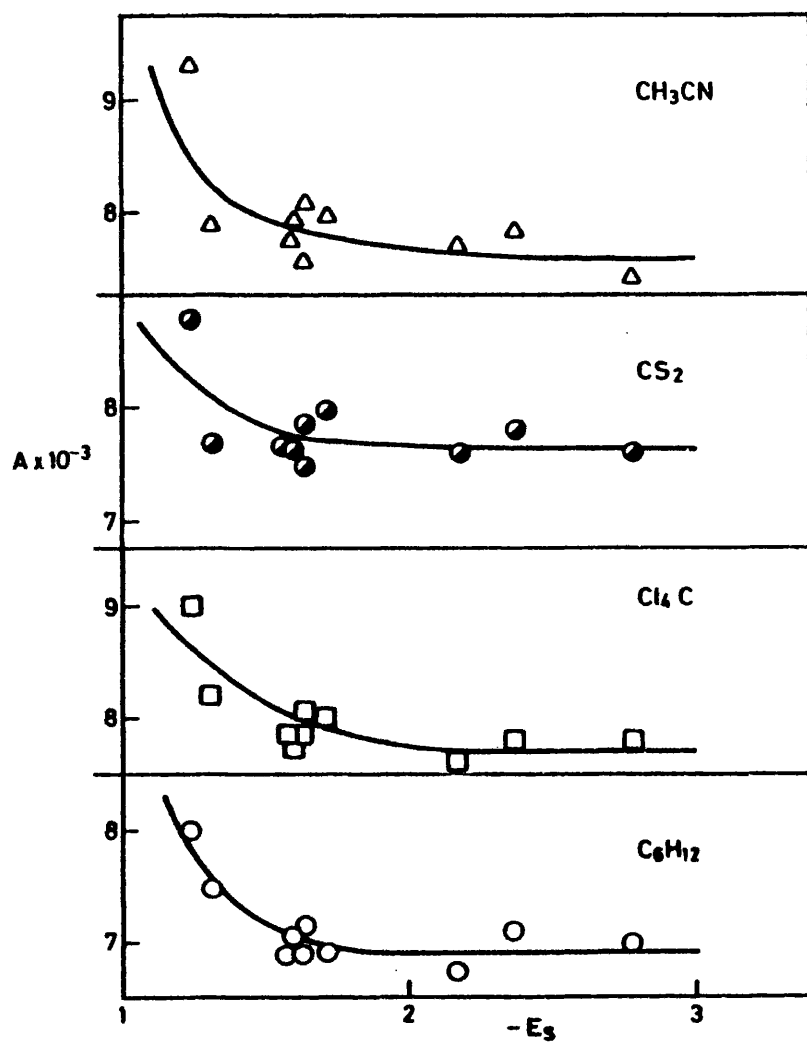
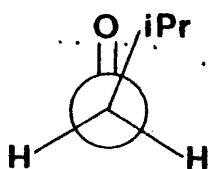
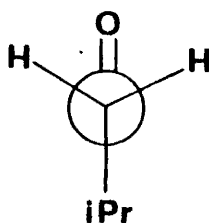


Fig. 19.- Representación de la intensidad integrada de la banda carbonílica, A , frente a la constante E_s de Taft.

molécula de metil isobutil cetona, en cuya banda carbonílica se observan dos componentes en los cuatro disolventes estudiados (figura 3). En ciclohexano, estas dos bandas aparecen a 1724 y 1715 cm^{-1} con una intensidad relativa, calculada como la relación entre la intensidad de la banda de mayor frecuencia y la de baja frecuencia, de 2,1. Al pasar a un disolvente polar como acetonitrilo, los máximos de las bandas se desplazan a frecuencias de 1713 y 1706 cm^{-1} respectivamente y su intensidad relativa es, en este caso, de 1,2. Los dos rotámeros que podrían considerarse en este compuesto serían los representados a continuación:



I



II

En un disolvente polar, está favorecida la estabilidad del rotámero con mayor momento dipolar, es decir en acetonitrilo estaría favorecido el conformero II, cuya vibración $\nu(\text{C}=\text{O})$ da lugar a la banda que aparece a frecuencia más baja. Por otra parte, en este isómero es donde menos impedimento estérico existiría sobre la vibración del grupo $\text{C}=\text{O}$ y por lo tanto, la variación en la intensidad total (suma de las dos bandas) en el paso de ciclohexano a acetonitrilo debe ser mayor en este compuesto que, por ejemplo,

en la metil ter-butil cetona, donde únicamente existe un isómero a temperatura ambiente. Como puede observarse en la figura 19, el comportamiento de la intensidad en estos dos compuestos es el esperado según la hipótesis anterior.

Puesto que el efecto estérico de los radicales no debe influir sobre la polaridad del enlace $C=O$, ni por consiguiente sobre su constante de fuerza, las variaciones de frecuencia observadas al cambiar el radical alquílico, deben ser atribuibles exclusivamente a los posibles efectos polares de los radicales, de acuerdo con los cuales la frecuencia varía según se vió en la figura 15.

La consideración del efecto estérico permitiría, por lo tanto, explicar el comportamiento observado en la intensidad de la banda carbonílica de la serie de las metil alquil cetonas, sin incurrir en contradicción al intentar explicar, al mismo tiempo, la variación de la frecuencia, ν_m .

Hay que señalar, no obstante, que los valores del parámetro E_s , que son una medida del efecto estérico ejercido por un radical, están obtenidos a partir de las velocidades de reacción de la hidrólisis en medio ácido de ésteres, y que la influencia del efecto estérico de un radical sobre la vibración del grupo $C=O$ puede no ser la misma que sobre la velocidad de reacción.

Por otra parte, como puede observarse en las figuras precedentes, la intensidad de la banda carbonílica de las metil alquil cetonas parece alcanzar un valor constante a partir de un cierto número de átomos de carbono de la cadena lateral.

IV-2 - EFECTO DEL DISOLVENTE.

Como se ha indicado en el apartado I.2 de esta Memoria, la correlación entre la intensidad de las bandas de vibración en infrarrojo y los parámetros estructurales de las moléculas correspondientes, debería obtenerse, en rigor, a partir de medidas en estado gaseoso, ya que en este caso pueden considerarse prácticamente nulas las interacciones intermoleculares que modifican la intensidad, y por lo tanto la variación de esta magnitud de un compuesto a otro es debida únicamente a factores estructurales. Sin embargo, la medida de la intensidad de una banda en fase vapor es difícil experimentalmente, y sólo puede llevarse a cabo en compuestos cuya presión de vapor sea suficientemente alta. Por ello, la mayor parte de los trabajos en los que se determina la intensidad de una banda de vibración característica, se llevan a cabo en disolución. En consecuencia, el estudio de la influencia del disolvente sobre la intensidad de una banda de vibración, tiene una importancia fundamental, ya que de hecho no existen disolventes perfectamente inertes, y la posición, intensidad y perfil de las bandas de absorción en infrarrojo varían según el disolvente utilizado.

Hasta el momento, no existe ninguna teoría satisfactoria y de aplicación general que explique el modo en que un disolvente dado influye sobre la intensidad de las bandas de un determinado soluto (70), debido, en gran parte, al problema que supone el conocimiento del estado líquido y de las interacciones que tienen lugar entre disolvente y soluto.

En el apartado I-3 de esta Memoria se muestra que el

fenómeno de la solvatación puede considerarse desde dos puntos de vista complementarios. En el primero de ellos, el disolvente se considera un medio continuo, isótropo y homogéneo, que rodea a las moléculas de soluto. La intensidad de las interacciones disolvente-soluto está determinada, en este caso, por parámetros físicos del disolvente tales como el índice de refracción y la constante dieléctrica. Las interacciones de este tipo, originadas por fuerzas intermoleculares de largo alcance, suelen llamarse no específicas o universales.

En la segunda alternativa, el disolvente se considera como un medio anisótropo e inhomogéneo, las interacciones soluto-disolvente se suponen de naturaleza química y consisten en la formación de complejos de solvatación, mediante enlaces localizados dador-aceptor dirigidos en el espacio de manera definida; el caso extremo de estas interacciones correspondería a la formación de un enlace de hidrógeno entre el soluto y el disolvente. Los efectos de disolvente de este tipo se denominan generalmente efectos específicos.

Las teorías más elaboradas de que se dispone actualmente parten del primer punto de vista, como puede verse en la revisión publicada por Rao y col. (24). En el apartado I-3b de esta Memoria se recogen las ecuaciones propuestas por diferentes autores para dar cuenta de la variación de la intensidad de una banda de vibración, con el cambio de disolvente. La mayor parte de ellas se basan en el modelo de Onsager, que considera las moléculas de soluto como dipolos elementales sumergidos en cavidades esféricas rodeadas por el disolvente, el cual, como ya se ha in-

dicado, se considera como un medio continuo. Con este modelo se obtienen generalmente expresiones que relacionan la variación de intensidad al pasar de un medio a otro, con propiedades macroscópicas de los disolventes, tales como el índice de refracción y la constante dieléctrica.

Cualquier teoría que intente explicar la variación de la intensidad con el disolvente, debe dar cuenta también de los desplazamientos de frecuencias observados, si bien las ecuaciones en uno y otro caso serán, en general, diferentes, ya que la variación de las frecuencias se debe a desplazamientos de los niveles de vibración, mientras que la variación de la intensidad se produce por una modificación en la distribución electrónica en torno al enlace.

En este trabajo se ha estudiado el efecto del disolvente sobre la banda de tensión carbonílica de diez metil alquil cetonas, utilizando cuatro disolventes diferentes: ciclohexano, no polar y no polarizable, tetracloruro de carbono, no polar y polarizable, disulfuro de carbono, similar al anterior, y acetonitrilo, polar, con un momento dipolar de 3,4D. Estos disolventes se han elegido de forma que entre ellos y los solutos estudiados sea mínima la probabilidad de interacciones fuertes de tipo químico, tales como enlace de hidrógeno. Esta es una condición necesaria para que sean aplicables las ecuaciones teóricas mencionadas anteriormente.

A continuación se exponen los resultados de los tratamientos anteriormente citados, utilizando los datos obtenidos en el presente trabajo, relativos tanto a frecuencias como a intensidades.

IV-2a- Interacciones no específicas

El primer tratamiento teórico sobre la influencia del disolvente en la frecuencia de una banda de vibración fue realizado por Bauer y Magat (71) y por Kirkwood (72). Estos autores, a partir del modelo de Onsager obtuvieron la relación {27} entre los desplazamientos de frecuencias observados en una banda de vibración, y la constante dieléctrica \underline{D} del disolvente:

$$\frac{\nu_0 - \nu}{\nu_0} = C \frac{D-1}{2D+1} \quad \{27\}$$

en donde ν_0 es la frecuencia de la banda en estado gaseoso y ν la que se observa en disolución. Según esta ecuación, la representación de $\Delta\nu/\nu$ frente a $(\underline{D}-1) / (2\underline{D}+1)$ debería ser una recta que pasase por el origen. En la figura 20 se representan, como ejemplos significativos, los desplazamientos de la frecuencia de la banda carbonílica de la metil etil y metil propil cetonas en los disolventes utilizados referidos a la frecuencia de la banda en estado gaseoso, tomada del trabajo de Massat y Dubois (73).

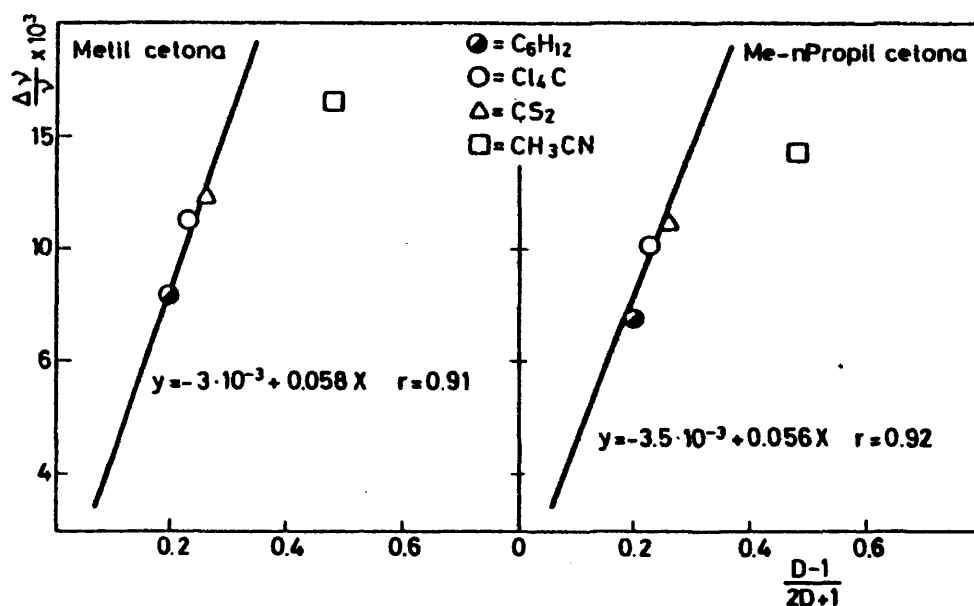


Fig. 20.- Representación de la relación de Kirkwood (27).

Como puede observarse, en los disolventes no polares, ciclohexano, tetracloruro de carbono y disulfuro de carbono, los puntos experimentales se ajustan aceptablemente a una línea recta, cuya ordenada en el origen es igual a $-3 \cdot 10^{-3}$, en la metil etil cetona, y $-3.5 \cdot 10^{-3}$ en la metil n-propil cetona. El punto correspondiente al acetonitrilo se desvía considerablemente de las rectas anteriores y por ello se ha desestimado en los ajustes correspondientes. Análogo comportamiento se observa en el resto de las ce

toras estudiadas.

La relación de Kirkwood fué modificada posteriormente por Buckingham (30,31), quien para dar cuenta de los desplazamientos de frecuencias de una banda, al pasar del estado gaseoso a disolución, propuso la ecuación { 28 } aplicable a disolventes polares y la { 29 } para disolventes no polares.

$$\frac{\Delta \nu}{\nu} = C + C_D \frac{D-1}{2D+1} + C_n \frac{n^2-1}{2n^2+1} \quad \{ 28 \}$$

$$\frac{\Delta \nu}{\nu} = C + \frac{1}{2} (C_D + C_n) \frac{D-1}{2D+1} \quad \{ 29 \}$$

donde C , C_D y C_n son constantes para cada soluto y n es el índice de refracción del disolvente. Como puede observarse, la ecuación { 29 } de Buckingham es formalmente idéntica a la de Kirkwood. La diferencia entre las dos radica en que, según Kirkwood, la representación de $\Delta \nu / \nu$ frente a $(D-1) / (2D+1)$ debería ser una recta que pasase por el origen, mientras que, según Buckingham, estas rectas tienen una ordenada en el origen cuyo valor es C . De la figura 20 parece deducirse que la ecuación de Buckingham para disolventes no polares se ajusta mejor a los datos experimentales que la de Kirkwood, ya que en la representación de $\frac{\Delta \nu}{\nu}$ frente a $\frac{(D-1)}{(2D+1)}$ en disolventes no polares se obtienen rectas que no pasan por el origen. La aplicación de la ecuación { 29 } a los datos experimentales de desplazamientos de frecuencias en los disolventes no polares utilizados permite calcular los valores de las constantes C , C_n y C_D , que sustituidos en la ecuación { 28 }, deberían proporcionar el desplazamiento de frecuencias esperado en un disolven

te polar tal como el acetonitrilo. En la tabla 46, se comparan los resultados obtenidos en el cálculo de los desplazamientos de frecuencias aplicando la ecuación (28) con los experimentales. Los datos de la frecuencia de la banda carbonílica de estas cetonas, en estado gaseoso, han sido tomados de la referencia (73).

TABLA 46

$\Delta\nu = \nu_{\text{gas}} - \nu_{\text{disolución}}$ de la banda $\nu_{\text{C=O}}$ en disolución en acetonitrilo, en metil alquil cetonas: Me-CO-R . $\Delta\nu_{\text{cal}}$: valores calculados según la ecuación (28); $\Delta\nu_{\text{exp}}$: valores experimentales.

R	$\Delta\nu_{\text{cal}}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{exp}}/\text{cm}^{-1}$
Me	17.7	26.2
Et	22.2	26.5
<u>n</u> Pr	14.7	23.3
<u>i</u> Pr	16.6	23.8
<u>n</u> Bu	15.6	22.0
<u>s</u> Bu	34.0	24.3
<u>t</u> Bu	25.7	22.3

Como puede observarse, los desplazamientos de frecuencias calculados, utilizando la ecuación (29), difieren considerablemente de los determinados experimentalmente. De estos resultados puede deducirse que las ecuaciones que dan cuenta de los desplazamientos de frecuencias inducidos por el disolvente, basándose en un modelo de interacción electrostática, dan resultados moderadamente

buenos sólo para disolventes no polares, y que los disolventes polares presentan marcadas desviaciones de las predicciones basadas en este modelo.

Basándose en este mismo modelo de interacción, algunos autores han propuesto ecuaciones que tratan de dar cuenta de la variación de la intensidad de una banda de vibración al pasar del estado gaseoso a disolución. Así, Hirota (27) propone una relación entre la intensidad medida en dos fases con el índice de refracción n y la constante dieléctrica D del disolvente.

$$\frac{A_s}{A_g} = \left(\frac{(n^2+2)(2D+1)}{3(2D+n^2)} \right)^2 \quad (18)$$

Esta ecuación permite calcular la intensidad en fase vapor a partir de la medida en disolución. Los valores del índice de refracción, que en rigor habría que utilizar deberían ser los medidos a las frecuencias del espectro infrarrojo, pero según Thomas y Orville-Thomas (74) la utilización del índice de refracción medido a frecuencias de la zona visible predice relaciones del mismo orden de magnitud. El índice de refracción utilizado por nosotros en todas las ecuaciones ha sido el medido a la frecuencia de la línea D del sodio: n_D .

La intensidad de la banda carbonílica en estado gaseoso de las cetonas estudiadas, calculada según la ecuación de Hirota, está recogida en la tabla 47. En esta tabla se dan los valores calculados a partir de medidas en ciclohexano, tetracloruro de carbono, disulfuro de carbono y acetonitrilo. En la misma tabla

se muestra también el valor de la intensidad en estado gaseoso para los compuestos en que se ha determinado experimentalmente en nuestro laboratorio.

TABLA 47

Intensidad de la banda carbonílica calculada según la ecuación de Hirota, $A_G / \text{mol}^{-1} \text{ l cm}^{-2}$ y determinada experimentalmente, $A_{G \text{ exp}} / \text{mol}^{-1} \text{ l cm}^{-2}$.

Disolvente	C_6H_{12}	Cl_4C	CS_2	CH_3CN	$A_{G \text{ exp}} \times 10^{-2}$
Me-CO-R R=	$A_G \times 10^{-2}$	$A_G \times 10^{-2}$	$A_G \times 10^{-2}$	$A_G \times 10^{-2}$	
Me	64.1	69.3	58.2	59.0	69 ± 2
Et	59.8	62.9	51.0	50.0	61 ± 2
n-Pr	56.6	59.6	50.3	50.3	54 ± 2
i-Pr	55.5	61.6	52.2	50.5	56 ± 1
n-Bu	55.2	60.4	49.7	47.9	---
i-Bu	54.0	58.5	50.3	48.8	55 ± 2
s-Bu	57.2	60.1	51.6	49.7	---
t-Bu	56.2	59.9	50.5	47.0	---
n-Pe	57.4	62.4	52.0	51.1	---
i-Pe	55.4	60.4	50.1	49.1	---

El valor de la intensidad de la banda carbonílica de la dimetil cetona en estado gaseoso determinado experimentalmente, posiblemente viene afectado de un error por exceso, debido a que en este caso la banda de combinación $\nu_a(\text{C-C-C}) + \delta(\text{C=O})$ aparece a la misma fre-

cuencia que el fundamental $\nu_{C=O}$, lo cual dificulta la medida experimental.

Como puede observarse, la intensidad A_G calculada mediante la expresión de Hirota, aplicada a los valores medidos en ciclohexano, coincide, dentro del error experimental, con los valores de A_G determinados experimentalmente, salvo en la dimetil cetona mientras que en el resto de los disolventes, los valores calculados se alejan más de los experimentales. Según esta ecuación, la intensidad en fase gaseosa se obtiene dividiendo los valores obtenidos en disolución por un factor constante para un disolvente particular; es decir, se considera que el disolvente influye de la misma forma en todos los solutos. Esta hipótesis puede no ser cierta, ya que las diferencias en los factores estructurales, como el efecto inductivo, estérico, etc. entre los solutos pueden hacer que el disolvente ejerza mayor o menor influencia en unos que en otros.

Sería razonable esperar, que el uso de ecuaciones en las que intervengan propiedades o parámetros propios del soluto, proporcionarse mejores resultados. En la tabla 48 se resumen los valores de la intensidad en estado gaseoso, calculados utilizando la expresión de Person (26), Mallard y Straley (25):

$$\frac{A_s}{A_g} = n_o^3 \left(\frac{n^2 + 2}{2n_o^2 + n^2} \right)^2 \quad (17)$$

en la que intervienen los índices de refracción n_o del disolvente y n del soluto.

TABLA 48

Intensidad de la banda $\nu_{C=O}$ en fase vapor $A_G/\text{mol}^{-1} \text{ l cm}^{-2}$, calculada según la expresión de Person, Mallard y Straley y determinada experimentalmente.

Disolvente	C_6H_{12}	Cl_4C	CS_2	CH_3CN	$A_{G_{exp}} \times 10^{-2}$
Me-CO-R R=	$A_G \times 10^{-2}$	$A_G \times 10^{-2}$	$A_G \times 10^{-2}$	$A_G \times 10^{-2}$	
Me	65.1	72.9	70.4	77.2	69 ± 2
Lt	60.2	65.8	60.8	64.8	61 ± 2
n-Pr	56.7	61.6	59.6	65.0	54 ± 2
i-Pr	55.6	64.1	62.0	65.2	56 ± 1
n-Bu	54.9	62.3	58.4	61.6	--
i-Bu	53.9	60.4	59.3	62.8	55 ± 2
s-Bu	56.9	61.9	60.6	63.9	--
t-Bu	56.0	62.1	59.0	60.5	--
n-Pe	56.9	64.0	60.9	65.5	--
i-Pe	54.9	62.1	58.7	63.0	--

En ciclohexano, como puede observarse, la ecuación de Person Mallard y Straley y la de Hirota conducen al mismo valor de la intensidad, que además coincide, dentro, del error experimental, con el que se determina en fase de vapor. En los demás disolventes, en cambio, los valores calculados aplicando la ecuación (17) son mayores que los determinados experimentalmente, al contrario de lo que ocurre al aplicar la ecuación de Hirota, a partir de la

cual se determinan valores menores que los experimentales en disulfuro de carbono y acetonitrilo. Esto parece indicar, que en esta última ecuación se sobreestiman los efectos de estos disolventes, lo que lleva a calcular valores por defecto para la intensidad en fase gaseosa, mientras que en la relación de Person Mallard y Straley estos efectos están subestimados.

Aunque en la relación de Person, Mallard y Straley se tiene en cuenta la diferente influencia del disolvente sobre solutos distintos, ya que en ella se incluye el índice de refracción de éstos, no se considera la geometría del soluto, que también debe influir en la menor o mayor interacción de éste con el disolvente. La ecuación propuesta por Brown (28) está basada en la relación de Frank (29) entre el momento dipolar de una sustancia en disolución y el correspondiente al estado gaseoso, y es un intento de explicar la diferente influencia de los disolventes sobre solutos de geometría distinta. Según Brown, para la intensidad de una misma banda de vibración medida en dos medios diferentes 1 y 2 puede considerarse válida la expresión:

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{n_1}{n_2} \left(\frac{1+C - C/n_2^2}{1+C - C/n_1^2} \right)^2 \quad (19)$$

donde C debería ser una constante que dependería de la geometría del soluto. En la tabla 50 se muestran los valores de C calculados a partir de la intensidad de la banda carbonílica de la metil n-propil cetona utilizando diferentes parejas de disolventes.

TABLA 50

Cálculo de la constante \underline{C} de Brown para la metil n-propil cetona.

	$A_{CS_2}/A_{C_4H_{10}}$	$A_{CS_2}/A_{C_6H_{12}}$	A_{CS_2}/A_{CH_3CN}	$A_{C_4H_{10}}/A_{C_6H_{12}}$
C	0.72	2.27	0.59	-8

Como puede observarse, \underline{C} no permanece constante, sino que varía según los disolventes utilizados para calcularla, y esta variación es tan grande que no permite estimarla como un valor medio de todos los obtenidos. Si se utiliza el valor de \bar{C} para calcular la intensidad en fase vapor de la banda carbonílica en este compuesto, se obtiene un valor de $\underline{A}_G = 29268 \text{ mol}^{-1} \text{ l cm}^{-2}$, aproximadamente 5 veces mayor que el valor determinado experimentalmente, $\underline{A}_G = 5400 \text{ mol}^{-1} \text{ l cm}^{-2}$.

Otro tanto sucede al aplicar la primera ecuación de Buckingham, según la cual:

$$\frac{A_s}{A_g} = \left[\frac{9n^2}{(n^2+2)(2n^2+1)} \right]^2 \left[1 + C_D \frac{D-1}{2D+1} + C_n \frac{n^2-1}{2n^2+1} \right] \quad (21)$$

Los valores calculados de \underline{C}_D y \underline{C}_n varían según las parejas de disolventes utilizados. Por ejemplo, en la metil etil cetona, a partir de las medidas en disolución en ciclohexano, tetracloruro y disulfuro se calculan mediante las relaciones

$A_{C_6H_{12}}/A_{C_4H_{10}}$ y $A_{C_6H_{12}}/A_{CS_2}$ unos valores de $\underline{C}_n = 7.4 \cdot 10^{-3}$ y $\underline{C}_D = 33.32$ que conducen a un valor de la intensidad en estado gaseoso

so $A_G = 1.200 \text{ mol}^{-1} \text{ l cm}^{-2}$. Si se utilizan las relaciones $A_{C_6H_{12}}/A_{C_6H_4C}$ y $A_{C_6H_{12}}/A_{CH_3CN}$ los valores que se obtienen son: $C_n = -9.5$ $C_D = 0.05$, que son completamente diferentes de los anteriores, lo cual indica que C_n y C_D no son constantes características de un soluto como indica Buckingham, sino que más bien representan la influencia de un determinado disolvente en un soluto particular y por lo tanto, su valor varía al cambiar el disolvente.

La segunda ecuación propuesta por Buckingham:

$$\left(\frac{A_s}{A_g}\right)^{1/2} \frac{2n^2+1}{3n\sqrt{n}} = 1 + 0.6 \frac{n^2-1}{2n^2+1} + \frac{2 p_e \alpha'}{p' a^3} \frac{D-1}{2D+1} \quad \{22\}$$

puede aplicarse a los compuestos cuya intensidad en estado gaseoso es conocida, ya que la representación de:

$$\left(\frac{A_s}{A_g}\right)^{1/2} \frac{2n^2+1}{3n\sqrt{n}} - 1 - 0.6 \frac{n^2-1}{2n^2+1} = F \text{ frente a } \frac{D-1}{2D+1} \text{ debería}$$

ser una recta. En la figura 21 se muestra esta representación para los compuestos en los que se observa una relación aproximadamente lineal entre el término representado en las ordenadas, F , y $\frac{D-1}{2D+1}$. Hay que señalar que la pendiente de la representación de F frente a $\frac{D-1}{2D+1}$ debe ser $\frac{2 p_e \alpha'}{p' a^3}$ y por tanto a partir de ella se puede deducir el valor de p' , la derivada del momento dipolar con la coordenada normal de vibración, que da origen a la banda cuya intensidad se estudia. Es decir, que si aceptamos que se cumple la relación de Buckingham, en todos los casos en que existe una relación aproximadamente lineal entre F y $\frac{D-1}{2D+1}$, la pendiente de la recta es positiva, lo cual confirma la hipótesis for

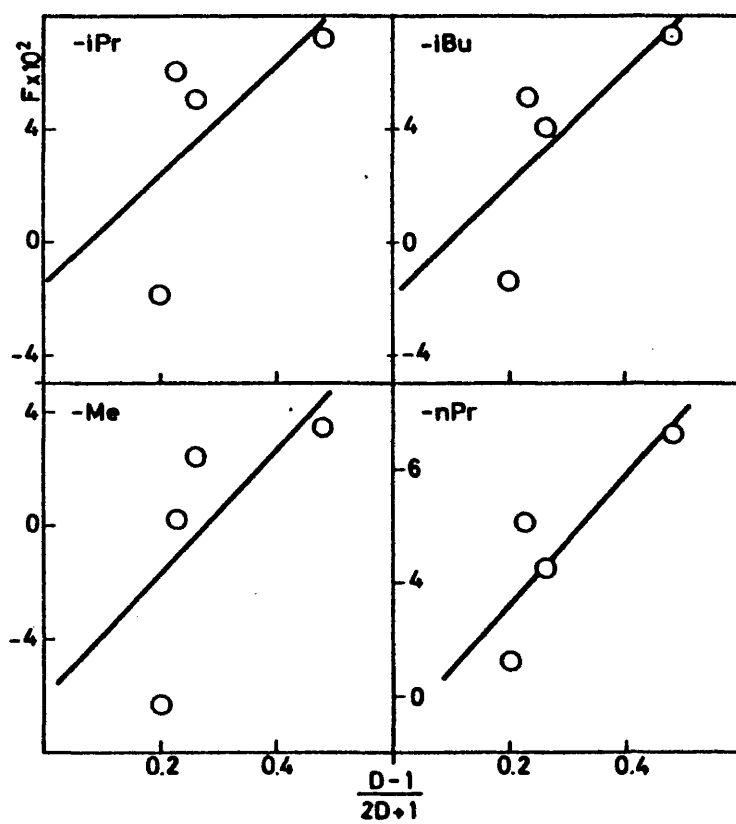


Fig. 21.- Representación de la ecuación (22) de Buckingham, para cetonas Me-CO-R.

mulada por Brown y aceptada por nosotros en el capítulo anterior, de que, en estos compuestos aumenta el momento dipolar con la tensión del enlace $C=O$.

La conclusión a la que conducen los resultados obtenidos en la aplicación de las ecuaciones anteriores, es que el modelo electrostático de interacción soluto disolvente, no es capaz de dar cuenta de la influencia ejercida por todos los disolventes estudiados y que, aunque tanto los desplazamientos de frecuencias como la relación de intensidades en disolución y en fase vapor parecen estar correlacionadas, de forma aproximadamente lineal, con una función de la constante dieléctrica D , del tipo $\frac{D-1}{2D+1}$ como se ha visto en la aplicación de las ecuaciones de Kirkwood y Bucking-ham, existen grandes desviaciones, que no permiten aceptar de forma general un modelo de interacción basado únicamente en propie-dades macroscópicas del disolvente, como son la constante dieléctrica y el índice de refracción. Este resultado hace necesario considerar la posibilidad de que existan interacciones específi-cas entre estos solutos y los disolventes utilizados: tetracloru-ro de carbono, disulfuro de carbono y acetonitrilo, como se discu-te en el siguiente apartado.

IV- 2b- Interacciones específicas.

Considerando la influencia del disolvente debida funda-mentalmente a la existencia de asociaciones dipolares o enlaces de hidrógeno entre el disolvente y el soluto, Bellamy (75) estu-dió el efecto del disolvente sobre las frecuencias de vibración

de un determinado grupo en el espectro infrarrojo. Este autor propone un método para determinar cuándo estas interacciones de tipo químico son predominantes. Según Bellamy, la representación de los desplazamientos relativos de frecuencias: $(\nu_{\text{gas}} - \nu_{\text{dis}}) / \nu_{\text{dis}}$, observados en un soluto en varios disolventes, frente a los desplazamientos relativos de frecuencia, en los mismos disolventes, de otro soluto, que se toma como referencia, debe ser una línea recta en los casos en que la influencia del disolvente en ambos solutos es similar, mientras que deberían observarse grandes diferencias en los casos en que existan diferentes tipos de interacción. Además, si el desplazamiento de frecuencias está motivado únicamente por interacciones no específicas atribuibles a alguna propiedad del disolvente, tal como la constante dieléctrica, la pendiente de las rectas obtenidas es la unidad.

En la figura 22 se representan, como ejemplo, los desplazamientos relativos de la frecuencia de la banda $\nu(\text{C=O})$ de la metil etil cetona y metil terbutil cetona en los cuatro disolventes utilizados, frente a los desplazamientos de la misma banda de la metil n-propil cetona, que se toma como soluto de referencia.

Como puede observarse, en la metil etil cetona (Fig. 22), la recta que definen los puntos experimentales tiene una pendiente diferente de la unidad, lo cual, según Bellamy, indicaría que en este compuesto existen interacciones con los disolventes utilizados, diferentes a las que existen entre la n-propil cetona con los mismos disolventes, y que podrían interpre-

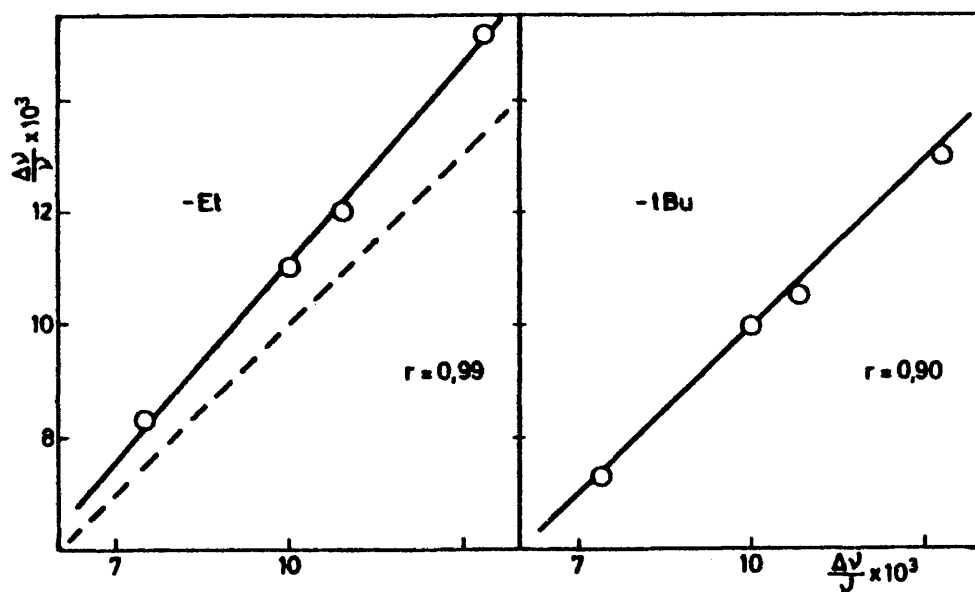


Fig.22 .- Representación de los desplazamientos relativos de la frecuencia de la banda carbonílica de la metil etil cetona y metil terbutil cetona en varios disolventes, frente a los desplazamientos relativos de la frecuencia de la misma banda de la metil npropil cetona.

tarse como interacciones específicas entre este soluto y estos disolventes. En cambio, en la metil terbutil cetona, la recta obtenida tiene una pendiente de aproximadamente 1, lo cual significa que los disolventes influyen de la misma manera en la frecuencia de vibración del grupo C=O de ambos solutos, o lo que es lo mismo, la variación de frecuencia inducida por el disolvente no

depende del soluto. Un comportamiento similar se observa en todas las cetonas Me-CO-R estudiadas en las que R es un grupo ramificado. Estos hechos sugieren que, en el caso de que exista un grupo ramificado adyacente al enlace C=O , las asociaciones disolvente-soluto están muy dificultadas y por lo tanto la influencia del disolvente sobre la frecuencia de vibración del grupo, es debida a interacciones no específicas de largo alcance.

Heess y Kriegsmann (76) extendieron el modelo de interacción de Bellamy al estudio de las intensidades de las bandas de compuestos carbonílicos. De acuerdo con este modelo, la representación de la intensidad de la banda de vibración $\nu(\text{C=O})$ de un compuesto en diferentes disolventes frente a la intensidad de la misma banda de otro compuesto tomado como referencia, en los mismos disolventes, debe ser una línea recta. Las desviaciones de esta recta indicarían la existencia de asociaciones soluto-disolvente distintas de las previstas en el soluto de referencia. En la figura 23 se muestra la representación de la intensidad de la banda carbonílica de las cetonas estudiadas en distintos disolventes, frente a la intensidad de la misma banda en la metil n-propil cetona, que se toma como referencia. En esta figura se observa que la intensidad de la banda carbonílica de las cetonas con un grupo ramificado adyacente al enlace C=O tiene aproximadamente el mismo valor en tetracloruro de carbono, disulfuro de carbono y acetonitrilo y este valor es diferente al que se observa en disolución en ciclohexano. Es decir, la mayor variación de intensidad se produce al pasar de

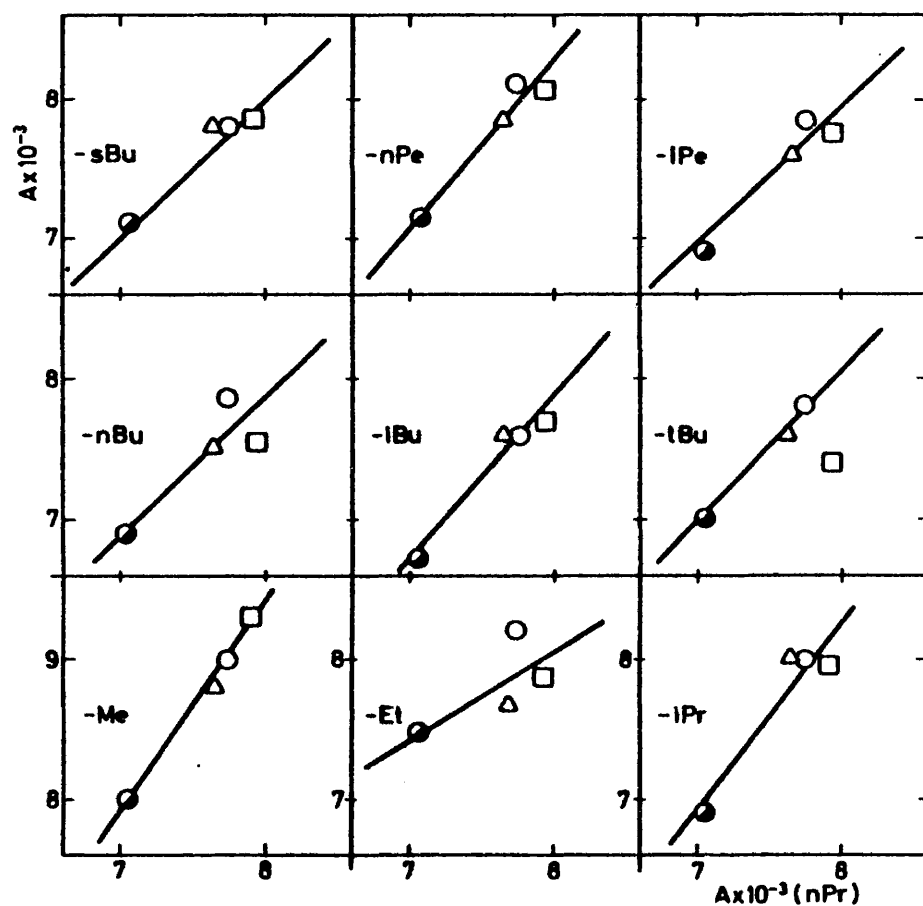


Fig.23 .- Representación de la intensidad de la banda carbonílica de cetonas Me-CO-R en cuatro disolventes, frente a la intensidad de la misma banda de la metil npropil cetona en los mismos disolventes. \bullet C_6H_{12} \circ CCl_4 \triangle CS_2 \square CH_3CN .

un disolvente no polar, ni polarizable, como ciclohexano, a otros disolventes, bien polarizables, como tetracloruro de carbono o disulfuro de carbono, o bien polares, como acetonitrilo, y en estos últimos el valor de la intensidad no varía. Esto parece indicar que la influencia del disolvente sobre la intensidad de la banda carbonílica es debida fundamentalmente a interacciones no específicas entre el disolvente y el soluto y que el efecto estérico de los grupos isopropilo, isobutilo y secbutilo protege al grupo C=O de las asociaciones soluto-disolvente que modificarían el valor de la intensidad. El comportamiento en la metil terbutil cetonas, es ligeramente diferente del observado en el resto de las cetonas ramificadas, lo que podría ser debido a que, como ya se indicó en el apartado IV-la, en este compuesto sólo existe un rotámero, mientras que en las metil isopropil, metil isobutil y metil secbutil cetonas uno de los isómeros rotacionales posibles apantalla al grupo carbonilo, de manera que es mas evidente el efecto estérico en estos compuestos. Estos hechos confirmarían la observación efectuada en el apartado IV-la de que el efecto estérico es el principal responsable, tanto de la variación de la intensidad de la banda carbonílica dentro de la serie de las metil alquil cetonas, como de la mayor o menor influencia del disolvente sobre esta magnitud.

En la misma línea de Bellamy, Tanaka y col.(77) comprobaron la existencia de una relación entre el cociente de la intensidad de una banda en fase gaseosa y en disolución y los parámetros σ^* y E_s del disolvente. En este caso, la interacción soluto-disolvente se produciría mediante la formación de enlaces de

hidrógeno. Sin embargo, la relación propuesta por estos autores es válida únicamente para disolventes hidrogenados y su aplicación a nuestros datos experimentales no es posible por el limitado número de disolventes hidrogenados que se han utilizado en este trabajo.

De todo lo expuesto anteriormente, se deduce que la identificación de las interacciones soluto-disolvente es un problema sumamente complejo, y que la consideración por separado de las interacciones de tipo físico y químico conduce a resultados no del todo satisfactorios. Esto ha llevado a algunos autores(78) a proponer ecuaciones del tipo:

$$A = A_0 + y \frac{D-1}{2D+1} + p \frac{n^2-1}{n^2+2} + eE + bB$$

en las que se tienen en cuenta simultáneamente términos debidos a interacciones específicas, e , b , y no específicas, y , p . En esta ecuación, A representa la magnitud medida que puede ser, bien una constante de reacción o bien un desplazamiento de frecuencia o variación de la intensidad de una banda del espectro. Los parámetros y y p indican la contribución del término de polaridad y polarizabilidad del disolvente, respectivamente. El parámetro e caracteriza la sensibilidad del proceso estudiado hacia efectos de solvatación electrofílica y b a efectos de solvatación nucleofílica. La aplicación de este tipo de ecuaciones con cinco parámetros, es bastante limitada, ya que se precisan numerosos datos experimentales para poder determinar las constantes A_0 , y , p , e y b .

La falta de expresiones teóricas fiables para calcular los efectos del disolvente y la imposibilidad de definir la influencia del disolvente en términos de constantes físicas simples, han conducido a la introducción de parámetros empíricos, que miden la influencia de un disolvente dado en un proceso que se elige como referencia. Estos parámetros empíricos se consideran en el siguiente apartado de esta Memoria.

IV - 2c-Parámetros empíricos de polaridad del disolvente.

En el estudio riguroso de las interacciones soluto-disolvente, es necesario tener en cuenta todas las posibles fuerzas intermoleculares, específicas y no específicas, que pueden actuar en el sistema. En general, estas fuerzas intermoleculares incluyen interacciones de Coulomb entre iones, interacciones direccionales entre dipolos, fuerzas inductivas, fuerzas de dispersión, enlace de hidrógeno, etc. Por lo tanto, es razonable esperar que ningún parámetro físico macroscópico pueda dar cuenta de la multitud de interacciones soluto-disolvente que tienen lugar a escala microscópica. Esta situación ha conducido a la introducción de escalas empíricas de polaridad del disolvente, basadas en un proceso de referencia. Si se selecciona un proceso de referencia suficientemente sensible al cambio de disolvente, puede admitirse que este proceso refleja todo el conjunto de interacciones soluto-disolvente posibles. Se obtiene así una medida empírica de la polaridad, o mejor de la capacidad de solvatación, de un disolvente particular en el proceso de referencia. Este método proporciona una medida cuantitativa del efecto del disolvente, a partir de

la cual pueden determinarse diversas magnitudes fisicoquímicas principalmente constantes de equilibrio o de velocidad de reacción, así como frecuencias de absorción en varios disolventes. En general, los parámetros empíricos determinados de este modo constituyen una medida más completa de la polaridad de un disolvente que la constante dieléctrica o cualquier otra propiedad física, puesto que reflejan todas las fuerzas intermoleculares que actúan entre las moléculas de soluto y las del disolvente.

Las ecuaciones utilizadas en la determinación de estos parámetros son relaciones de energía libre del mismo tipo que la ecuación de Hammett; aunque en estas relaciones se utilizan, generalmente, constantes de velocidad de reacción y de equilibrio, pueden aplicarse también a los desplazamientos de frecuencias y a la variación de intensidades de absorción en las diferentes zonas del espectro. La utilización de distintos procesos de referencia, permite obtener otros tantos parámetros empíricos que cuantifican la influencia del disolvente en el fenómeno estudiado. Una recopilación de los diferentes parámetros de que se dispone actualmente puede encontrarse en (79).

Al aplicar los parámetros empíricos que miden el poder de solvatación de un disolvente, a un sistema determinado, se supone que las fuerzas intermoleculares soluto-disolvente, son las mismas en el proceso en estudio y en el de referencia, lo cual sólo será cierto, en rigor, en sistemas muy similares. Por lo tanto, como regla general, ha de elegirse el parámetro de polaridad del disolvente correspondiente a un proceso análogo al que se estudia.

De los diferentes parámetros que se determinan a partir

de medidas espectroscópicas: \underline{Z} de Kosower, \underline{S} de Brönstein, $\underline{E_T}$ de Dimroth y col., etc, el único deducido a partir de datos del espectro infrarrojo es el parámetro \underline{G} de Allerhand y Schleyer (80). Estos autores proponen la ecuación:

$$\frac{\underline{\nu}^0 - \underline{\nu}}{\underline{\nu}^0} = aG \quad (30)$$

donde $\underline{\nu}^0$ y $\underline{\nu}$ son los valores de la frecuencia en fase gaseosa y en disolución, respectivamente. El valor de \underline{a} es característico de la vibración estudiada y es una medida de la sensibilidad al disolvente de esta vibración, mientras que \underline{G} depende únicamente del disolvente. Los valores de \underline{G} fueron calculados por estos autores a partir de los desplazamientos de frecuencia inducidos por el disolvente en la banda carbonílica de la N,N dimetil formamida y benzofenona, y de la banda $\underline{\nu}(S=O)$ del dimetil sulfóxido. Con objeto de fijar la escala \underline{G} , se asigna un valor arbitrario de $\underline{G}=100$ al diclorometano, siendo $\underline{G}=0$ para la fase gaseosa. La ecuación (30) es aplicable a sistemas en los que no existan interacciones específicas fuertes soluto-disolvente.

En la serie de cetonas estudiadas en este trabajo, existe una relación lineal entre la frecuencia del máximo de la banda carbonílica $\underline{\nu}_m$ y el parámetro \underline{G} del disolvente (Fig. 24), que permite predecir el valor de $\underline{\nu}^0$, frecuencia de la banda en fase gaseosa, y de \underline{a} , el parámetro que revela la sensibilidad al disolvente de la vibración del grupo $C=O$. En la dimetil cetona, el valor de $\underline{\nu}^0$, que corresponde a la ordenada en el origen de la representación anterior, es más bajo que el valor experimental obteni-

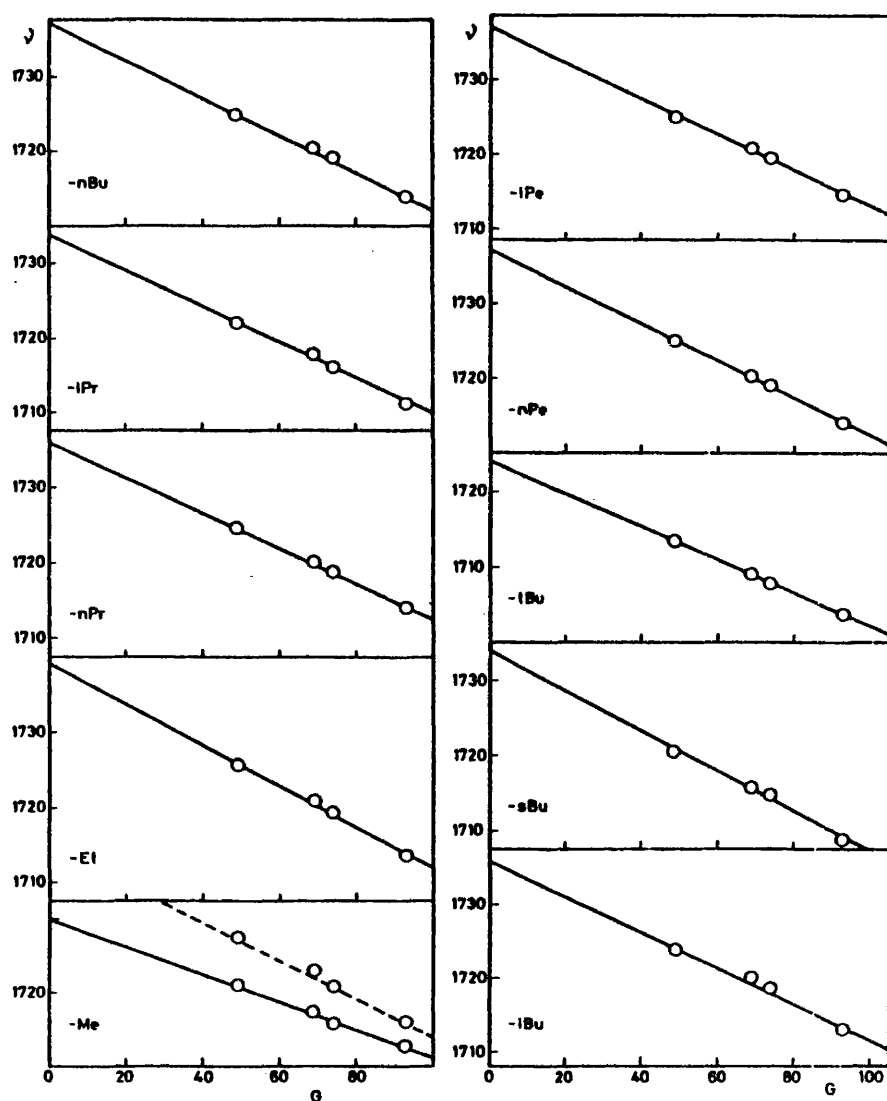


Fig. 24.- Frecuencia de la banda carbonílica de cetonas Me-CO-R frente al parámetro G .

do por Massat y col. (73). Este hecho puede ser debido a la resonancia de Fermi, comentada en el apartado II-3b de esta Memoria, que provoca, por un lado, el desplazamiento del máximo de la banda carbonílica, y por otro, gran complejidad en el perfil de la banda en estado gaseoso, lo cual dificulta la medida de la frecuencia correspondiente. Sin embargo, si se representan los valores de la frecuencia de la banda $\nu_{C=O}$ calculados en ausencia de perturbación, se obtiene la recta representada en línea discontinua, y el valor extrapolado coincide con el experimental.

En la tabla 49 se recogen los valores de la frecuencia de la banda carbonílica de estos compuestos en los distintos disolventes utilizados, junto con los valores correspondientes al estado gaseoso, calculados a partir de las rectas anteriores, y el valor experimental obtenido por Massat y col. (73). En la misma tabla se da el valor del parámetro G para cada disolvente.

Como puede observarse, los valores extrapolados coinciden aceptablemente con los experimentales.

Puesto que el parámetro G parece medir de forma satisfactoria los efectos del disolvente sobre la frecuencia de la banda carbonílica en estos compuestos, se ha estudiado la relación entre la intensidad de esta banda en los diferentes disolventes utilizados y el parámetro G. En las figuras 25 y 26 se representa la intensidad de la banda carbonílica de las cetonas estudiadas frente al valor del parámetro G del disolvente correspondiente. La magnitud directamente proporcional a la variación del momento dipolar es la raíz cuadrada de la intensidad A, por

TABLA 49

Valores de frecuencia /cm⁻¹ de la banda carbonílica
de metil alquil cetonas Me-CO-R.

R	Disolvente				Gas (G=0)	
	C ₆ H ₁₂	Cl ₄ C	CS ₂	CH ₃ CN		
	G=49	G=69	G=74	G=93	ν_{exp}	ν_{calc}
Me	1721	1717	1716	1713	1739	1730
Et	1726	1721	1719	1713	1740	1739
nPr	1724	1720	1718	1714	1737.5	1736
iPr	1722	1718	1716	1711	1735	1734
iBu	1724	1720	1719	1713	1735	1736
sBu	1720	1716	1715	1709	1733	1734
tBu	1713	1709	1708	1704	1726	1724

lo que en esta representación podría utilizarse este valor. Las rectas obtenidas son similares en ambos casos, y por comodidad se ha representado directamente la intensidad. Como puede observarse en las figuras anteriores, existe una relación aproximadamente lineal entre la intensidad y el parámetro G , y si para esta magnitud se pudiese formular una ecuación similar a la de las frecuencias, la ordenada en el origen A_0 debería coincidir con la intensidad de la banda en estado gaseoso.

Para que el valor extrapolado A_0 pueda ser suficiente-

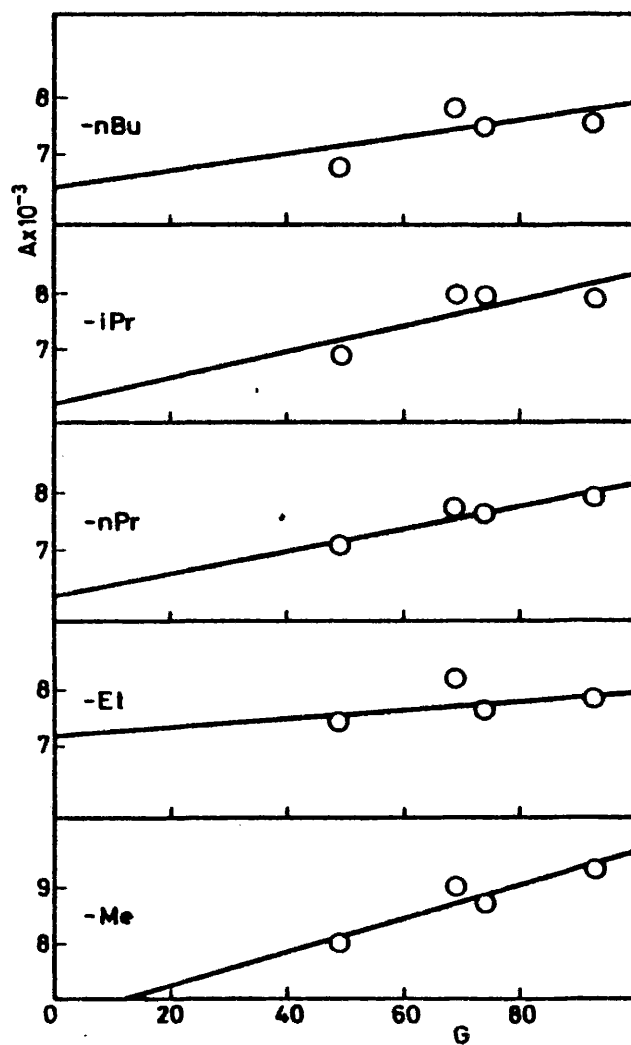


Fig. 25.- Representación de la intensidad de la banda carbonílica de cetonas Me-CO-R . frente al parámetro G del disolvente.

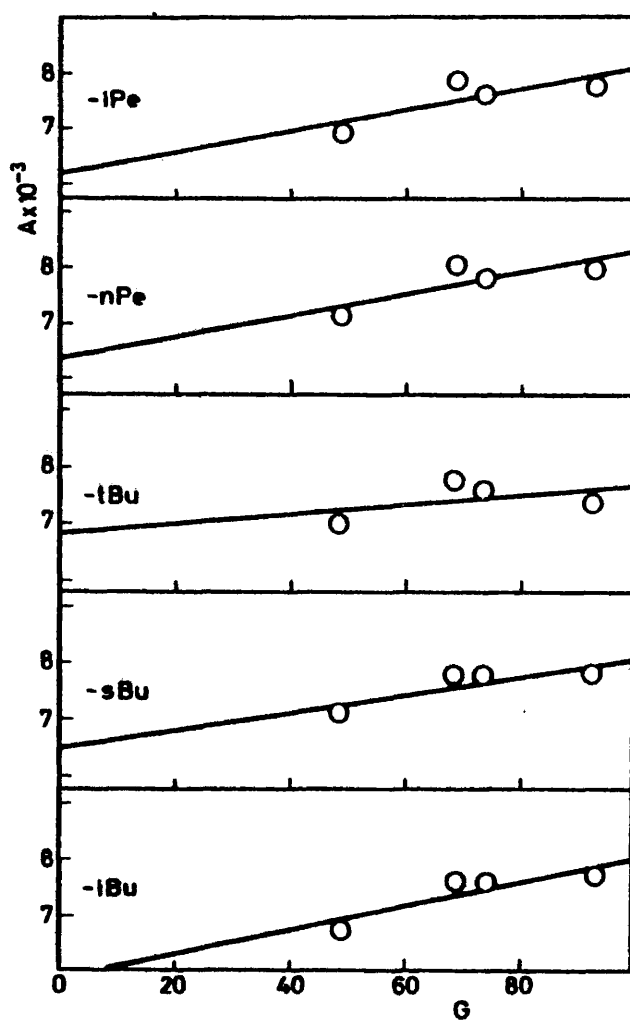


Fig. 26.- Representaci3n de la intensidad de la banda carbonílica de cetonas Me-CO-R. frente al parámetro G del disolvente.

mente fiable, sería necesario disponer de numerosos valores experimentales de la intensidad en diferentes disolventes. Por otra parte, como ya se ha indicado, los factores que modifican la intensidad de una banda son diferentes de los que influyen en las frecuencias, por lo que el significado de la ordenada en el origen podría ser diferente en uno y otro caso. Las relaciones encontradas, tanto de la frecuencia como de la intensidad de la banda carbonílica de estas cetonas, con el parámetro G de los disolventes utilizados, muestran que este parámetro cuantifica de forma satisfactoria el efecto del disolvente sobre esta banda de vibración. La utilización de estos parámetros empíricos es, por tanto, útil para dar cuenta del efecto del disolvente en una banda de vibración. En este sentido, sería deseable disponer de valores experimentales de la intensidad en numerosos disolventes, lo cual permitiría verificar estadísticamente la relación observada, o bien determinar un nuevo parámetro a partir de la intensidad de una banda de vibración en distintos disolventes. No obstante, estos parámetros no proporcionan ninguna información sobre la naturaleza de la interacción soluto-disolvente, que es una cuestión de importancia fundamental. Por ello, existen otras líneas de trabajo, que tratan de abordar este problema desde un punto de vista teórico. En este orden de ideas, Tapia y col. (81), basándose en métodos mecanocuánticos, han desarrollado la teoría del campo de reacción autoconsistente, para describir los efectos del disolvente en diversos sistemas moleculares. Esta teoría explica cualitativamente el comportamiento de la frecuencia e intensidad de las bandas de vibración en infrarrojo de al-

gunas sustancias en función del campo de reacción a que se encuentran sometidas. En nuestro Departamento se están realizando, asimismo, estudios teóricos relativos a la influencia del disolvente en la intensidad de bandas de vibración en el espectro infrarrojo, y los primeros resultados parecen prometedores.

En definitiva, a pesar de los diversos estudios realizados, tanto desde el punto de vista experimental como del teórico, el efecto que las moléculas de disolvente ejercen sobre las de soluto es todavía una cuestión no resuelta, y para poder esclarecer este problema de forma definitiva sería necesario disponer, por un lado, de teorías capaces de tener en cuenta los diferentes tipos de interacciones soluto-disolvente posibles, y por otro lado, de datos experimentales suficientemente precisos y numerosos para poder verificar dichas teorías.

V- RESUMEN Y CONCLUSIONES

En el trabajo descrito en esta Memoria se ha determinado la intensidad de la banda de tensión del grupo carbonilo de diez metil alquil cetonas, en disolución en cuatro disolventes: ciclohexano, no polar y no polarizable, tetracloruro de carbono y disulfuro de carbono, no polares y polarizables, y acetonitrilo, polar. Este trabajo forma parte de una de las líneas de investigación seguidas en el Departamento de Estructura Atómico-Molecular y Espectroscopía, que persigue un doble objetivo: por una parte, tratar de relacionar la intensidad de la banda correspondiente a la vibración de un grupo funcional con efectos estructurales, que modifiquen la distribución electrónica del enlace que vibra, y por otra parte, el estudio que se inicia con esta Memoria de la influencia del disolvente sobre la intensidad de la banda de vibración de un grupo funcional. La elección de los disolventes citados se ha realizado tratando de que sean lo más pequeñas posibles las interacciones de tipo químico soluto-disolvente.

La intensidad integrada de la banda carbonílica se ha determinado mediante el método de Wilson y Wells de extrapolación a absorbancia cero de los valores de la intensidad aparente de dicha banda, medidos a diferentes concentraciones. El cálculo del área correspondiente se ha efectuado integrando entre $+\infty$ y $-\infty$ funciones producto Cauchy - Gauss ajustadas a las bandas experimentales mediante un programa de cálculo. Este procedimiento elimina ambigüedades en el intervalo de integración elegido, que es una de las razones de las discrepancias entre los valores de la intensidad obtenidos en diferentes laboratorios.

Los valores de la intensidad determinados en cada disolvente, se discuten en función de los diversos factores estructurales de los que depende la distribución electrónica en torno al grupo C=O y su variación en las vibraciones de tensión de este enlace. Se ha estudiado la variación de la intensidad con los efectos inductivo y estérico del radical variable en la serie, medidos por las constantes σ^* y E_s de Taft y con el efecto hiperconjugativo de estos radicales, determinado por Taft y Lewis a partir de la hidrólisis de acetales.

Considerando que la influencia del disolvente se debe exclusivamente a interacciones no específicas, se han utilizado los valores de la intensidad determinados experimentalmente para comprobar la validez de las distintas ecuaciones que, basadas en esta hipótesis, relacionan la intensidad de una banda en estado gaseoso y en disolución. Estas interacciones no específicas soluto-disolvente, también llamadas de largo alcance, están descritas en términos de propiedades macroscópicas del disolvente, como son la constante dieléctrica y el índice de refracción, relacionadas con su polaridad y su polarizabilidad. Si fuese posible evaluar correctamente la influencia del disolvente en el valor de la intensidad, podría calcularse el valor de la intensidad en fase gaseosa a partir de medidas en disolución. Los resultados obtenidos en el cálculo de la intensidad en fase gaseosa, empleando las ecuaciones anteriores, son satisfactorias únicamente para las disoluciones en ciclohexano, mientras que el comportamiento que estas teorías predicen para las intensidades determinadas en los demás disolventes, se aparta significativa-

mente del observado experimentalmente, lo que obliga, en estos casos, a considerar la posible existencia de interacciones específicas soluto-disolvente.

En este sentido, se ha aplicado el modelo de Bellamy, formulado originalmente para los desplazamientos de frecuencias debidos al disolvente, al estudio de la variación de la intensidad, y se ha puesto de manifiesto, por una parte, la influencia del soluto en la magnitud de las interacciones, y por otra, la dificultad de establecer una división clara entre interacciones específicas y no específicas.

Por último, se comprueba la utilidad de parámetros empíricos, como el parámetro G de Allerhand y Schleyer, para cuantificar el efecto del disolvente sobre una banda de vibración, si bien estos parámetros no proporcionan información sobre el tipo de interacciones que tienen lugar entre las moléculas del soluto y disolvente.

Los resultados obtenidos en los tratamientos anteriores permiten afirmar que las intensidades en infrarrojo dependen, de modo muy importante, de la naturaleza del disolvente utilizado, y que el estudio experimental sistemático de las intensidades de vibración de un grupo funcional, en gran número de disolventes, puede aportar información valiosa para el conocimiento de las interacciones soluto-disolvente.

Del trabajo realizado, que se ha resumido brevemente en los párrafos anteriores, pueden obtenerse las siguientes conclusiones:

- 1.- La frecuencia de vibración del grupo $C=O$, en las metil alquil cetonas, disminuye , al variar el radical alquílico, en el sentido: Me, Et, nPr, nBu, nPent, iPent, iBu, iPr, sBu, tBu. La dimetil cetona constituye una aparente excepción a esta regla, debido a la existencia de resonancia de Fermi entre la vibración $\nu(C=O)$ y una banda de combinación de frecuencia próxima e igual simetría. Los valores de la frecuencia calculados en ausencia de perturbación, siguen la regla general. La intensidad de la banda de vibración carbonílica muestra una tendencia a variar en el mismo sentido que lo hace la frecuencia.
- 2.- El efecto inductivo ejercido por los radicales alquílicos es el principal responsable de los desplazamientos que se observan en la frecuencia de vibración del grupo $C=O$ dentro de la serie de las metil alquil cetonas. Sin embargo, la variación de la intensidad observada, no puede explicarse en función de este efecto.
- 3.- La consideración del efecto hiperconjugativo, que establece un orden de cesión de electrones de los radicales alquílicos inverso al predicho por el efecto inductivo, permite explicar la variación de intensidad observada, pero no el sentido del desplazamiento de frecuencias.
- 4.- De la consideración de todos los efectos estructurales ejercidos por un radical alquílico, parece deducirse que el efec

to estérico es el principal responsable de la variación de la intensidad en estos compuestos, lo que confirma las hipótesis de diferentes autores de que en los radicales alquílicos los principales efectos estructurales son de tipo estérico.

- 5.- La variación de la intensidad de la banda carbonílica, dentro de la serie de las metil alquil cetonas, no depende del disolvente utilizado en la realización de las medidas, en general. Constituyen excepciones las cetonas en las que el radical variable puede adoptar dos o más orientaciones espaciales, en una de las cuales es grande el impedimento estérico sobre la vibración del enlace $C=O$. Este es el caso de la metil isobutil, metil secbutil y metil isopropil cetonas. Dicho comportamiento confirma la conclusión expuesta en el punto anterior de que el efecto estérico es el principal responsable de la variación de la intensidad de la banda de vibración carbonílica.
- 6.- El valor de la intensidad de la banda $\nu(C=O)$, determinado en un disolvente no polar y no polarizable, como el ciclohexano, es significativamente menor que el determinado en un disolvente polar como acetonitrilo. Los valores determinados a partir de disoluciones en disulfuro de carbono y tetracloruro de carbono, son de magnitud intermedia.
- 7.- La aplicación a los datos experimentales de intensidad, de

ecuaciones en las que únicamente se tienen en cuenta propiedades físicas del disolvente, tales como la constante dieléctrica y el índice de refracción, conduce a valores calculados de la intensidad en fase gaseosa, A_G , acordes con los experimentales, si la determinación de la intensidad en disolución se realiza en un disolvente como ciclohexano. Los valores calculados a partir de datos obtenidos en disolventes de polaridad y polarizabilidad crecientes son menores que los determinados experimentalmente.

8.- La utilización de la ecuación de Person, Mallard y Straley, en la que se tiene en cuenta el soluto a través de su índice de refracción, conduce a valores de A_G mayores que los experimentales, lo que indica que en esta ecuación los efectos del disolvente están subestimados. Como en el caso citado en la conclusión 7, los valores que se deducen a partir de las medidas en ciclohexano, concuerdan aceptablemente con los determinados experimentalmente.

9.- Las ecuaciones que incluyen constantes que deberían dar cuenta de la influencia de la naturaleza y geometría del soluto en el valor de la intensidad medido en disolución, no pueden ser utilizadas para predecir el valor de A_G , ya que se comprueba que, al menos en el caso de las metil alquil cetonas, dichas constantes no dependen sólo del soluto, sino que varían significativamente cuando lo hace el disolvente.

- 10.- La aplicación del modelo de Bellamy permite identificar dos tipos de comportamientos en la intensidad de la banda carbonílica de las metil alquil cetonas. Si el radical alquílico no está ramificado, el aumento de la intensidad es gradual al pasar de ciclohexano a acetonitrilo, mientras que si el radical es ramificado el aumento se observa únicamente al pasar de ciclohexano a cualquier otro de los disolventes utilizados en los cuales la intensidad presenta un valor muy parecido. Esta diferencia únicamente puede atribuirse a la distinta magnitud del efecto estérico en unos y otros radicales.
- 11.- Se obtiene una relación lineal aceptable entre la frecuencia en el máximo de la banda carbonílica y el parámetro G de Allerhand y Schleyer. El valor de la ordenada en el origen de la recta anterior coincide con el valor experimental de la frecuencia de la banda en estado gaseoso, lo que indica que este parámetro puede ser una buena medida de las interacciones soluto-disolvente. La relación entre la intensidad y el parámetro G es también aproximadamente lineal, aunque la ordenada en el origen, en este caso, no coincide con el valor experimental de la intensidad en fase gaseosa. Sería necesaria la utilización de datos de la intensidad de la banda carbonílica en numerosos disolventes para verificar esta relación estadísticamente y establecer el significado de la ordenada en el origen. Sin embargo, el parámetro G, no da ninguna información sobre la naturaleza de la interacción soluto-disolvente.

12.- Como resultado de las observaciones realizadas en este trabajo, puede concluirse que la elección del disolvente en la determinación de la intensidad de un grupo funcional en una serie de compuestos, tiene una importancia fundamental y que si se utilizan disolventes como el ciclohexano, su influencia en todos los componentes de la serie es de la misma magnitud, por lo que , en este caso, pueden establecerse correlaciones entre la intensidad y parámetros estructurales similares a los que se obtendrían en fase gaseosa.

•

157

VI- BIBLIOGRAFIA

- 1- D. A. RAMSAY: *J. Am. Chem. Soc.* 74 , 72 (1952).
- 2- A. CABANA, C. SANDORFY: *Spectrochim. Acta* 16 , 335 (1960).
- 3- D. G. BOURGIN: *Phys. Rev.* 29 , 794 (1927).
- 4- E. B. WILSON, Jr, A. J. WELLS: *J. Chem. Phys.* 14 , 578 (1946).
- 5- J. MORCILLO, J. F. BIARGE, J. HERRANZ: *Spectr. Molecular* 6 , 8 (1957).
- 6- J. MORCILLO, J. HERRANZ, M. J. DE LA CRUZ: *Spectrochim. Acta* 15 , 497 (1959).
- 7- J. MORCILLO, J. HERRANZ, E. GALLEG0, M. J. DE LA CRUZ: *Anales Real Soc. Españ. Fis. Quim.* 63B , 617 (1967).
- 8- T. GARCIA PEREZ: *Trabajo de licenciatura U. Complutense.* (1980).
- 9- R. N. JONES, R. P. YOUNG: *Nat. Res. Council. Can. Bull.* 12 , 13 (1969).
- 10- R. D. YOUNG, R. N. JONES: *Chem. Rev.* 71 , 219 (1971).
- 11- A. HERNANZ, J. MORCILLO: *Optica Pura y Aplic.* 10 , 231 (1978).
- 12- P. J. KRUEGER, H. W. THOMPSON: *Proc. Roy. Soc. (London)* 250 , 22 (1959).
- 13- T. L. BROWN: *J. Phys. Chem.* 64 , 1748 (1960).
- 14- C. N. R. RAO: " *Chemical Applications of infrared Spectroscopy*" Academic. Press. New York (1963).
- 15- C. N. RAO, R. VENKATARAGHAVAN: *Can. J. Chem.* 39, 1757 (1961).
- 16- A. R. KATRITZKY, R. D. TOPSON: " *Advances in Linear Free Energy Relationships*": Chap.10, Ed. N. B. Chapman y J. Shorter. Plenum Press. London (1972).
- 17- R. W. TAFT: " *Esteric effects in Organic Chemistry*". Chap.13 Ed. N. S. Newman. Wiley. New York (1956).

- 18- E. GALLEG0, J. M. SANCHEZ, J. MORCILLO: *Anales Real Soc. Españ. Fis. Quím.* 66B , 433 (1970).
- 19- M. D. JOESTEN, L. J. SCHAAD: "Hydrogen Bonding"; Ed. Marcel Dekker Inc. New York (1974).
- 20- M. HORAK, J. PLIVA: *Spectrochim. Acta* 21 , 911 (1965).
- 21- M. HORAK, J. MORAVEC: *Collect. Czechoslov. Chem. commun.* 36 , 2757 (1971).
- 22- L. ONSAGER: *J. Amer. Chem. Soc.* 58 , 1486 (1936).
- 23- S. R. POLO, M. K. WILSON: *J. Chem. Phys.* 23 , 2376 (1955).
- 24- C. N. R. RAO, S. SINGH, V. P. SENTHILNATHAN: *Chem. Soc. Rev.* 5 , 297 (1976).
- 25- W. C. MALLARD , J. W. STRALEY: *J. Chem. Phys.* 27 , 877 (1957).
- 26- W. B. PERSON: *J. Chem. Phys.* 28 , 319 (1958).
- 27- E. HIROTA: *Bull. Chem. Soc. Japan.* 27 , 295 (1954).
- 28- T. L. BROWN: *Spectrochim. Acta*, 10 , 149 (1957).
- 29- F. C. FRANK: *Proc. Roy. Soc.* 152A , 171 (1935).
- 30- A. D. BUCKINGHAM: *Proc. Roy. Soc. (London)* 248A , 169 (1958).
- 31- A. D. BUCKINGHAM: *Proc. Roy. Soc. (London)* 255A , 32 (1960).
- 32- P. MIRONE: *Spectrochim. Acta*, 22 , 1897 (1966).
- 33- M. KAKIMOTO, T. FUJIYAMA: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 48 , 2258 (1975).
- 34- N. G. BAKHSHIEV, O. P. GIRIN, V. S. LIBOV: *Opt. Spectry.*, 14 , 255 (1963).
- 35- N. G. BAKHSHIEV, O. P. GIRIN, V. S. LIBOV: *Opt. Spectry.*, 14 , 336 (1963).
- 36- N. G. BAKHSHIEV, O. P. GIRIN, V. S. LIBOV: *Opt. Spectry.*, 14 , 395 (1963).

- 37- V. S. LIBOV, N. G. BAKHSHIEV, O. P. GIRIN: *Opt. Spectry.*, 15, 549 (1964).
- 38- A. B. MYERS, R. R. BIRGE: *J. Chem. Phys.*, 73, 5314 (1980).
- 39- J. POUCHERT: "The Aldrich Library of IR Spectra" 2^a Ed. Aldrich Chemical Company Inc. Wisconsin (U.S.A) (1975).
- 40- "Documentation on Molecular Spectroscopy" Butterworths Scientific Publications. Londres.
- 41- UVASOL "Disolventes para Espectroscopia" Merck, Darmstadt. (Alemania) (1975).
- 42- H. W. THOMPSON, D. JAMESON: *Spectrochim. Acta* 13, 236 (1958).
- 43- A. B. WOOD, B. BUCKINGHAM: *Spectrochim. Acta* 26, 465 (1970).
- 44- M. S. C. FLETT: *Spectrochim. Acta* 18, 537 (1962).
- 45- M. J. JOSIEN, J. LASCOMBE: *J. chim. Phys.* 52, 162 (1965).
- 46- N. S. BAYLISS, A. R. H. COLE, L. H. LITTLE: *Austral. J. Chem.* 8, 26 (1955).
- 47- J. LASCOMBE, P. GRANGE, M. L. JOSIEN: *Bull. Soc. Chim. France*, 773 (1957).
- 48- H. W. THOMPSON, D. J. JEWELL: *Spectrochim. Acta*, 13, 254 (1958).
- 49- K. B. WHETSEL, R. E. KAGARISE: *Spectrochim. Acta*, 18, 329 (1962).
- 50- M. T. FOREL, M. FOUASSIER: *Spectrochim. Acta*, 23A, 1977 (1967).
- 51- M. HIROTA, T. HAGIWARA, H. SATONAKA: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 2439 (1967).
- 52- T. SHIMANOUCHI, Y. ABE, M. MIKAMI: *Spectrochim. Acta*, 24A, 1037 (1968).

- 53- G. DELLEPIANE, J. OVEREND: *Spectrochim. Acta*, 22 , 593 (1966).
- 54- M. V. GARCIA, M. I. REDONDO, J. MORCILLO: *Anales Real Soc. Españ. Fis. Quím. Próxima publicación.*
- 55- R. HAASE, B. BRUCH: *Z. Naturforsch* 36A , 915 (1981).
- 56- Y. G. SMEYERS, J. MORCILLO, M. FERNANDEZ: *An. Química*, 72 , 110 (1976)
- 57- M. FERNANDEZ, J. MORCILLO, Y. G. SMEYERS: *An. Química*, 73B, 1074 (1977).
- 58- M. P. RIUS, M. FERNANDEZ, J. MORCILLO: *An. Química*, 75B , 17 (1979).
- 59- M. J. S. DEWAR, P. J. GRIDALE: *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 , 3539 (1962).
- 60- J. W. BAKER, W. S. NATHAN: *J. Chem. Soc.* 1844 (1935).
- 61- L. P. HAMMETT: "Physical Organic Chemistry", Ed. Mc. Graw Hill Book Company. New York (1940).
- 62- W. A. SETH PAUL , A. VAN DUYSE: *Spectrochim. Acta*, 28A, 211 (1972).
- 63- M. CHARTON: *J. Am. Chem. Soc.* 97 , 369 (1975).
- 64- S. SENENT, C. MELCHES, M. E. ESTEBAS: *Anales Real Soc. Españ. Fis. Quím.*, 56B, 135 (1960).
- 65- O. EXNER: "Correlation Analysis in Chemistry. Recent Advances" Chap.10, Ed. N. B. Chapman, J. Shorter, Plenum Press, New York (1978).
- 66- T. L. BROWN: *Chem. Revs.*, 58 , 581 (1958).
- 67- R. W. TAFT, J. C. LEWIS: *Tetrahedron* 5 , 210 (1959).
- 68- C. D. RITCHIE, W. F. SAGER: *Progr. Phys. Org. Chem.*, 2, 233 (1964).

- 69- F. W. BAKER, R. C. PARISH ; L. M. STOCK: *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 5677 (1967).
- 70- J. FRUEWERT ; G. GEISELER: *Z. Chem.*, 20, 157 (1980).
- 71- E. BAUER , M. MAGAT: *J. Phys. Radium*, 9, 319 (1938).
- 72- J. G. KIRKWOOD: *J. Chem. Phys.*, 7, 911 (1939).
- 73- A. MASSAT , J. E. DUBOIS: *J. Mol. Struct.*, 65, 87 (1980).
- 74- B. H. THOMAS ; W. J. ORVILLE-THOMAS: *J. Mol. Struct.*, 7, 123 (1971).
- 75- L. J. BELLAMY: *Spectrochim. Acta*, 14, 192 (1959).
- 76- R. HEESS ; H. KRIEGSMANN: *Spectrochim. Acta*, 24A, 2121 (1968).
- 77- S. TANAKA, K. TANABE , H. KAMADA: *Spectrochim. Acta*, 23A, 209 (1967).
- 78- I. A. KOPPEL ; V. A. PALM: "Advances in Linear Free Energy Relationships"; Chap. 5, Ed. N. B. Chapman y J. Shorter. Plenum Press. London (1972).
- 79- C. REICHART: "Solvent effects in Organic Chemistry": Ed. H. F. Ebel. Verlag Chemie. Weinheim (1979).
- 80- A. ALLERHAND , P. V. R. SCHLEYER: *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 371 (1963).
- 81- O. TAPIA, B. SILVI: *J. Phys. Chem.*, 84, 2646 (1980).

